

**MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUM REAKTIONSVERHALTEN
SCHWACH GEBUNDENER CLUSTER DES KOHLENDIOXIDS**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

dem Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

vorgelegt von
GERD ROMANOWSKI

1985

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUM REAKTIONSVERHALTEN SCHWACH GE-
BUNDENER CLUSTER DES KOHLENDIOXIDS

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —

dem Fachbereich Biologie/Chemie der
Universität Bremen
vorgelegt

von
Gerd Romanowski

1985

Tag des öffentlichen Kolloquiums:

13. Januar 1986

Gutachter der Dissertation:

1. Prof. Dr. K.-P. Wanczek

2. Prof. Dr. W. Schröder, PhD

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen wurden in der Zeit von Oktober 1983 bis August 1985 am Studiengang Chemie der Universität Bremen durchgeführt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K.-P. Wanczek, der durch unermüdliche Bereitschaft zur partnerschaftlichen Zusammenarbeit, zahlreiche interessante Gespräche und ständige Aufgeschlossenheit allen Problemen gegenüber das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichte.

Die Experimente unter Verwendung des Quistors wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. R.-H. Gabling durchgeführt, der Teile des Instrumentes entwickelte. Ihm sei für die gute und fruchtbare Kooperation herzlich gedankt.

Für häufige anregende Diskussionen über Ergebnisse der Arbeit und verwandte Gebiete danke ich Herrn Dipl.-Chem. J. W. Park.

Den Mitarbeitern des Chemikalienlagers und der Werkstätten des Fachbereiches 2 der Universität danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Gerd Romanowski, im November 1985

Zusammenfassung

Es wurde die Reaktivität von CO_2 -Clusterionen, die durch Elektronenstoßionisation von neutralen Clustern gebildet wurden, untersucht. Die neutralen Cluster wurden durch adiabatische Expansion des Gases durch eine Düse im Überschall-molekularstrahl erzeugt. Für die Massenanalyse wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet.

Die Verteilung der Clusterionen hängt sowohl von den Einlaßbedingungen als auch von der kinetischen Energie der ionisierenden Elektronen ab. Der Einfluß beider experimenteller Variablen wird ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß ein Teil der Ionen trotz der bei der Ionisation zugeführten hohen Anregungsenergie relativ stabil ist.

In den Massenspektren der Clusterstrahlen sind Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{X}^+$ ($\text{X}=\text{O}, \text{CO}$) nachzuweisen. Durch Messung von Auftrittspotentialen können die ebenfalls beobachteten Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ als Produkte von Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktionen identifiziert werden.

Einfache RRKM-Betrachtungen zeigen, daß die überraschende Spaltung kovalenter Bindungen bei gleichzeitiger Erhaltung schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkungen nur durch nicht-statistische Energieverteilung und langsame Energieübertragungsvorgänge im Clusterion erklärt werden können.

Die relative Fragmentionenintensität ist clustergrößenabhängig. Dies wird auf die Stabilität besonders begünstigter Solvat-

schalen zurückgeführt. Weiterhin ist ein Einfluß von Solvateffekten auf das Ausmaß der Intracuster-Ionen/Molekül-Reaktion nachzuweisen.

Die Einlaßdruckabhängigkeit der relativen Fragmentionenintensität wird ausführlich untersucht. Es zeigt sich eine mit zunehmendem Einlaßdruck ansteigende Fragmentionenintensität. Dies kann durch "Phasenübergänge" im Cluster und durch veränderte, die Fragmentionenintensität beeinflussende Verteilung neutraler Cluster im Strahl erklärt werden.

Durch Versuche, Clusterionen im Quadrupol-Ionenkäfig (Quistor) zu speichern, konnten Lebensdauern von Clusterionen bis zu 40 ms nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieser Experimente konnten Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten für die unimolekularen und stoßinduzierten Dissoziationsreaktionen gemessen werden.

Neben stoßinduzierten Zerfällen von Clusterionen treten bei Wechselwirkung mit Wasser Ionen/Molekül-Komplexe $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ und $(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{O}^+$ auf. Die Ionen entstehen durch aufeinanderfolgende Anlagerung von H_2O an CO_2 -Clusterionen und Abspaltung von mindestens zwei Kohlendioxid-Monomeren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1	Einleitung	1
2	Methode der Clusterstrahlerzeugung	5
3	Experimenteller Teil	11
3.1	Apparativer Aufbau	11
3.1.1	Aufbau des Vakuumsystems	11
3.1.2	Aufbau der Strahlquelle	15
3.1.3	Ionenquelle	17
3.1.4	Massenspektrometer	20
3.1.5	Molekularstrahl-Quistor-Quadrupol (MQQ)- Instrument	21
3.1.5.1	Quistor	21
3.1.5.2	Steuerungs- und Nachweiselektronik	26
3.2	Durchführung der Messungen	28
3.2.1	Allgemeines	28
3.2.2	Messung der Auftrittspotentiale von Clusterionen	29
3.2.3	Speichern von Clusterionen im Quistor und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Ionenverlustes	30
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Verteilung von CO_2 -Clusterionen unter ver- schiedenen Expansions- und Ionisations- bedingungen	33
4.1.1	Beeinflussung der Clusterionenintensitäten durch den Einlaßdruck und die Elektronen- energie	33
4.1.2	Verteilung neutraler Cluster- HAGENA's Skalierungsgesetz	42

4.1.3	Diskussion	45
4.2	Fragmentierung der CO_2 -Cluster	51
4.2.1	Fragmentionen	51
4.2.2	Auftrittspotentiale der Fragmentionen	52
4.2.3	Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n\text{O}_2^+$: Produkte von Intracuster-Ionen / Molekül-Reaktionen	53
4.3	Bildung der Fragmentionen - RRKM-Betrachtungen	55
4.3.1	Statistische oder nicht-statistische Energieverteilung?	55
4.3.2	RRKM-Rechnungen	56
4.3.2.1	Methode	56
4.3.2.2	Ergebnisse und Diskussion	61
4.4	Abhängigkeit der Fragmentionenintensität von der Clustergröße	70
4.4.1	Ergebnisse	70
4.4.2	Diskussion	78
4.5	Temperaturabhängigkeit der Fragmentierung	82
4.5.1	Abhängigkeit der Fragmentionenintensität vom Einlaßdruck	82
4.5.2	Kinetisches Schema	85
4.5.3	Einfluß der Elektronenenergie	94
4.6	Cluster im Quistor	104
4.6.1	Speichern von CO_2 -Clusterionen	104
4.6.2	Nichtreaktive Ionenverluste aus dem Quistor	109
4.6.2.1	Experimentelle Bestimmung	109
4.6.2.2	Diffusionsmodell für nichtreaktiven Ionenverlust	113

4.6.3	Zerfallsgeschwindigkeiten von CO_2 -Cluster- ionen	119
4.6.4	Zusammenfassende Diskussion	123
4.7	Ionen/Molekül-Reaktion von CO_2 -Clusterionen mit Wasser	129
5	Schlußbemerkungen	134
6	Literaturverzeichnis	137

1 Einleitung

Das Studium der Eigenschaften von schwach gebundenen van-der-Waals(vdW)-Agglomeraten oder deren Ionen in der Gasphase hat in den letzten Jahren großes Interesse gefunden. Dies hat mehrere Gründe: Einerseits spielen Untersuchungen an Clustern und Clusterionen eine große Rolle bei dem Verständnis von Solvatationsphänomenen und Keimbildungsreaktionen bei Kondensationsvorgängen¹⁾⁻¹⁶⁾. In dieser Hinsicht stellen Cluster Bindeglieder zwischen isolierten Teilchen in der Gasphase und der Materie im kondensierten Zustand dar. Andererseits ermöglicht die Kenntnis von Strukturen, Stabilitäten und Reaktionsverhalten von Clustern einen Einblick in zwischenmolekulare Wechselwirkungen von Atomen und Molekülen¹⁷⁾⁻²⁴⁾.

Die Darstellung von Clusterionen kann durch verschiedene Methoden erfolgen. Am häufigsten sind die Erzeugung durch Ion/Molekül-Assoziationsreaktionen in der Hochdruckionenquelle eines Massenspektrometers^{1),2),6),9)} oder durch adiabatische Überschalllexpansion eines Gases im Molekularstrahl und anschließende Ionisation der neutralen Cluster^{25),26)}.

Die Ionisation der neutralen Cluster erfolgt in der Regel durch Elektronenstoß^{19),20),25),27),28)}, neuerdings aber auch durch Photoionisation^{21),22),24),29)-37)} oder Multiphotonenionisation³⁸⁾⁻⁴¹⁾. Neutrale Cluster wurden in jüngster Zeit durch Laserspektroskopische Methoden in verschiedenen Energiebereichen⁴²⁾⁻⁵⁰⁾ und durch Elektronenbeugungsexperimente an kondensierten Molekularstrahlen⁵¹⁾⁻⁵⁴⁾ einer direkten Untersuchung zugänglich.

Trotz dieser Entwicklungen ist die Massenspektrometrie die wichtigste Methode zur Untersuchung von Agglomeraten in Überschallmolekularstrahlen geblieben. Allerdings treten wegen der hier notwendigen Ionisation Probleme bei der Interpretation der Spektren auf, da Zerfallsreaktionen der Cluster nach der Ionisation stattfinden können. Die Verteilung der Peakintensitäten von Clusterionen im Massenspektrum kann nicht der Verteilung der neutralen Cluster im Strahl vor der Ionisation gleichgesetzt werden. Dies ist auf Verdampfungsvorgänge der Cluster nach der Ionisation, insbesondere wenn diese durch Elektronenstoß erfolgt, zurückzuführen, bei denen atomare oder molekulare Einheiten abgespalten werden^{27),28),55),56)}. Die schrittweise Verdampfung von Clusterionen konnte mit Hilfe metastabiler Ionen im doppelfokussierenden Massenspektrometer nachgewiesen werden^{27),28),57)}. Sowohl CO_2 -Cluster^{27),28)} als auch Argon- und Wassercluster⁵⁷⁾ zeigten Zerfallsreaktionen im feldfreien Raum des Massenspektrometers, die unter Abspaltung je einer Einheit erfolgen. Aus den Flugzeiten der Ionen lassen sich dabei Geschwindigkeitskonstanten für die unimolekularen Reaktionen von etwa 10^5 s^{-1} bis 10^6 s^{-1} abschätzen. Dies ist angesichts der schwachen Bindungskräfte und der hohen Anregungsenergien, die in der Regel mehrere Elektronenvolt betragen, überraschend langsam. Anhand der Peakbreiten von Signalen metastabiler Clusterionen konnten für den Zerfall von $(\text{CO}_2)_N^+$ -Clustern die bei der Dissoziation freigesetzten kinetischen Energien bestimmt werden²⁷⁾. Interessanterweise wurde gefunden, daß die relative kinetische Energie der Fragmente mit steigender Clustergröße zunimmt²⁷⁾. Dies läßt auf eine mit zunehmender Clustergröße größer werdende

Überschußenergie, die für den Zerfall des Clusterions im feldfreien Raum erforderlich ist, schließen²⁷⁾. Der Grund hierfür könnte eine aufgrund der größeren Anzahl innerer Freiheitsgrade bessere Verteilung der Anregungsenergie im Cluster sein.

Neben den Verdampfungsprozessen, bei denen vollständige Einheiten das Clusterion verlassen, existiert ein weiterer Zerfallskanal bei molekularen Clustern. Für CO_2 -Cluster^{19), 26)}, NH_3 -Cluster²⁰⁾ und Molekülonen von Ethern und Aceton assoziiert an Argoncluster^{15), 18)} wurden Fragmentationen beobachtet, die durch Bruch kovalenter Bindungen in Molekülen im Cluster entstehen. Berücksichtigt man die großen Bindungsenergieunterschiede zwischen intermolekularen und intramolekularen Bindungen, ist ein solches Verhalten unerwartet. So wurde die Dissoziationsenergie für die Reaktion



zu $0,14 \pm 0,06$ eV bestimmt²¹⁾. Dagegen beträgt die Dissoziationsenergie für die Bildung von O^+ aus CO_2^+ 5,33 eV bzw. 5,73 eV für die Bildung von CO^+ aus CO_2^+ 59).

Bei Beginn der vorliegenden Arbeit schienen also die aus der Literatur bekannten Ergebnisse widersprüchlich. Einerseits wurden Verdampfungsreaktionen von Clustern nach der Ionisation beobachtet. Andererseits verlaufen diese angesichts der im Vergleich zu den schwachen intermolekularen Bindungen hohen Anregungsenergien zum Teil überraschend langsam. Auch für das Auftreten kovalenter Bindungsspaltung bei gleichzeitiger Erhaltung schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkungen waren

keine hinreichenden Erklärungen bekannt. Das Studium der genannten Reaktionen und ihrer Abhängigkeit von experimentell veränderbaren Parametern kann zu einem besseren Verständnis der Bindungskräfte im Cluster, sowie der strukturellen und dynamischen Eigenschaften schwach gebundener Agglomerate beitragen. Ferner kann die Kenntnis der nach der Ionisation ablaufenden Prozesse die Korrelation zwischen massenspektrometrisch gemessener Clusterionenverteilung und der Verteilung neutraler Cluster im Strahl erleichtern. Dies ist besonders im Hinblick auf die Interpretation sogenannter "magischer Zahlen", d. h. außerordentlich hoher Signalintensitäten von Clusterionen bestimmter Größen, von Bedeutung⁵⁸⁾. Auch eine experimentelle Überprüfung von Theorien zur Clusterbildung im Überschallmolekularstrahl^{25), 60)} erfordert eine genauere Kenntnis der neutralen Clusterverteilung.

Parallel zu dieser Arbeit wurden vor allem in den Jahren 1984 und 1985 eine große Anzahl von Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit Zerfallsreaktionen von Clustern nach der Ionisation beschäftigen^{16), 90)-94), 106), 110)-114)}.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Clustern im Massenspektrometer nach der Elektronenstoßionisation. Zusätzlich sollen Reaktionen von Clusterionen mit neutralen Stoßpartnern studiert werden. CO_2 wurde als Untersuchungsobjekt gewählt, da es sehr leicht Cluster bildet, sein Massenspektrum einfach ist und die thermodynamischen Größen seiner Zerfallsreaktionen bekannt sind. Ferner sollen die theoretischen Aspekte der Clusterreaktionen diskutiert werden.

2 Methode der Clusterstrahlerzeugung

Die in dieser Arbeit angewandte Methode der Clustererzeugung beruht auf der adiabatischen Überschallexpansion des Gases in einem Molekularstrahl^{25), 60)}. Abb. 1 zeigt ein Schema des "klassischen" Versuchsaufbaus.

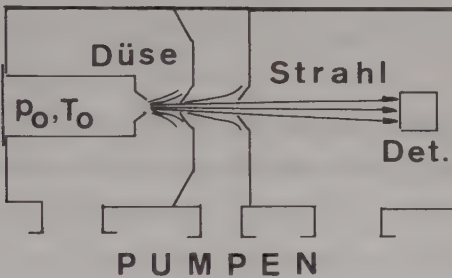


Abb. 1. Apparatur zur Clusterstrahlerzeugung
 p_0, T_0 Einlaßdruck und -temperatur, Det. Detektor

Das Gas expandiert durch eine Düse mit dem Öffnungsdurchmesser d aus dem Vorratsbehälter in die erste Pumpstufe eines differentiell gepumpten Vakuumsystems. Durch eine Abschälerblende oder Skimmer gelangt der Strahl in die zweite und von dort durch eine weitere Blende in die dritte Pumpkammer, in der sich das Detektorsystem (in der Regel ein Massenspektrometer) befindet. Durch Verwendung eines differentiell gepumpten Vakuumsystems wird gewährleistet, daß trotz hoher Einlaßdrücke ($p_0 \approx 10^0 - 10^1$ bar) und großer Düsenöffnungen ($d \approx 0,05 - 0,5$ mm) in der dritten Pumpstufe ein für massenspektrometrische Experimente ausreichend niedriger Druck ($p_3 < 10^{-5}$ mbar) herrscht.

Die Bildung der Cluster erfolgt bereits in oder kurz hinter der Düse²⁵⁾. Das Ausströmen des Gases aus der Düse ins Vakuum kann unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge in der Düse klein gegen die Düsenabmessungen ist, als reibungslose, adiabatische Strömung im stationären Zustand behandelt werden⁶¹⁾⁻⁶³⁾. Für ideale Gase gilt dann der Erhaltungssatz:

$$h_o + v_o^2/2 = h + v^2/2 \quad (2)$$

wobei v die Strömungsgeschwindigkeit und h die auf die Einheitsmasse bezogene spezifische Enthalpie des Gases sind. Der Index o kennzeichnet den Zustand im Vorratsbehälter. Mit $v_o = 0$ und $h = c_p T$ erhält man unter der Voraussetzung einer konstanten spezifischen Wärme c_p :

$$c_p T_o = c_p T + v^2/2 \quad (3)$$

Aus dem Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit c

$$c^2 = (\gamma - 1) c_p T \quad (4)$$

mit γ als Adiabatenkoeffizient folgt:

$$c_o^2 / (\gamma - 1) = c^2 / (\gamma - 1) + v^2/2 \quad (5)$$

Umformen und Einsetzen von (4) ergibt schließlich:

$$c^2 / c_o^2 = T / T_o = (1 + (\gamma - 1)/2 \cdot v^2/2)^{-1} \quad (6)$$

oder, nach Einführung der Mach'schen Zahl $M=v/c$:

$$T/T_0 = (1 + (\gamma-1)/2 \cdot M^2)^{-1} \quad (7)$$

Die Abkühlung des Strahlgases während der adiabatischen Expansion hängt nach Gleichung (7) von der bei der Strahlbeschleunigung erreichten Machzahl ab. Große Machzahlen lassen sich durch Verwirklichung eines konvergent-divergenten Strömungsprofils erzielen:

Aus der Bernoulli-Gleichung und den Erhaltungssätzen für eine Strömung mit veränderlichen Stromfadenquerschnitten erhält man⁶¹⁾:

$$dv/v = - \frac{dF/F}{1-M^2} \quad (8)$$

mit v als Strömungsgeschwindigkeit, F als Querschnittsfläche des Stromfadens⁶¹⁾ und M als Machzahl.

Eine Beschleunigung des Strahlgases ($dv/v > 0$) bei $M < 1$, also im Unterschallbereich, erfordert demnach eine Querschnittsverengung ($dF/F < 0$). Sie findet im konvergenten Teil der Strömung statt. An der Stelle des engsten Querschnitts ($dF/F = 0$) folgt $dv/v = 0$ und $M = 1$. Im anschließenden divergenten Teil des Strömungsverlaufes ($dF/F > 0$) erfolgt dann bei hinreichend großem Druckgradienten eine weitere Beschleunigung ($dv/v > 0$) auf Machzahlen im Überschallbereich ($M > 1$).

Ein einfaches kinetisches Modell, das die Effektivität von Stößen zwischen den Gasteilchen für die Abkühlung während der Expansion berücksichtigt⁶³⁾, führt auf einen einfachen Ausdruck für die im Strahl erreichbare Machzahl M_T :

$$M_T = 1,17 Kn^{-(\gamma-1)/\gamma} = 1,17(\lambda_0/d)^{-(\gamma-1)/\gamma} \quad (9)$$

wobei Kn die sogenannte Knudsen-Zahl, der Quotient aus der mittleren freien Weglänge des Gases in der Düsenmündung λ_0 und dem Durchmesser d der Düsenöffnung, ist.

Gleichung(9) zeigt, daß hohe Machzahlen und damit nach Gleichung(7) niedrige Strahltemperaturen durch folgende Versuchsbedingungen erreicht werden können:

- hoher Einlaßdruck p_0
- niedrige Einlaßtemperatur T_0
- große Düsenöffnung d
- Verwendung eines konvergent-divergenten Strahlprofils (Lavaldüse oder konvergente Düse)

Die Forderungen nach hohem Einlaßdruck und großer Düsenöffnung stehen der begrenzten Sauggeschwindigkeit der Vakuumpumpen entgegen.

Die Erzeugung eines Überschallstrahles führt nach den Gesetzen der Gasdynamik zur Bildung einer Machscheibe⁶¹⁾⁻⁶³⁾. Die an der Machscheibe auftretenden Stoßwellen können zur Zerstörung des Molekularstrahles führen. Der im Strahlgang befindliche Skimmer verhindert durch seine Geometrie die Ausbildung der Machscheibe. Der Abstand von der Düse zum Skimmer muß einerseits klein genug sein, um den Strahlkern vor der Entstehung der Machscheibe auszublenden²⁵⁾. Andererseits muß er groß genug sein, um die Störung des Strahles durch Rückstreuung von Strahlteilchen an der Skimmerkante zu vermeiden^{25), 63)}. Aus dem selben Grund müssen diese Kanten möglichst scharf sein.

Die durch Umwandlung von thermischer in gerichtete kinetische Energie erfolgende Abkühlung des Strahlgases kann zur teilweisen Kondensation führen. Abb. 2 zeigt ein allgemeines Druck-Temperatur-Diagramm.

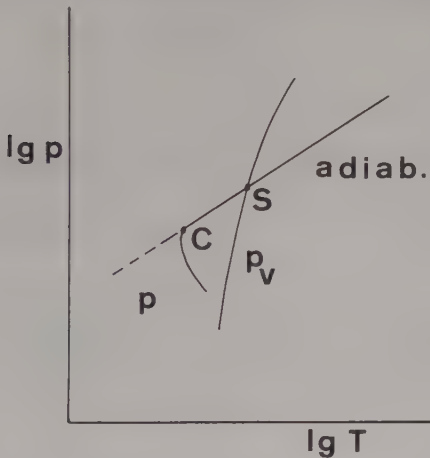


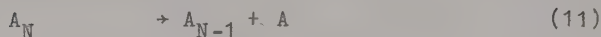
Abb. 2. Druck-Temperatur- Diagramm zur Verdeutlichung des Kondensationsvorganges bei der adiabatischen Expansion.

Die mit p_v gekennzeichnete Kurve sei die Dampfdruckkurve des verwendeten Gases. Während der adiabatischen Expansion bewegt sich das System entlang der mit p bezeichneten Adiabate oder Isentrope. Am Punkt S schneiden sich Isentrope und Dampfdruckkurve. Zwischen den Punkten S und C befindet sich das Gas im übersättigten Zustand. Schließlich kommt es am Punkt C zur Bildung von Kondensationskeimen und damit zur Annäherung an die Dampfdruckkurve^{25), 60)}.

Eine vollständige Theorie zur Clusterbildung in Überschallstrahlen existiert bis heute nicht⁶⁰⁾. Dagegen sind Skalier-

ungsgesetze, die die Clusterbildung als Funktion experimenteller Parameter beschreiben, bekannt. Auf sie wird weiter unten eingegangen.

Die für die Clusterbildung wichtigen Reaktionen sind die folgenden:



Bei Reaktion (10a) wird der Stoßpartner M zur Aufnahme von Überschußenergie, die andernfalls zum Zerfall des Clusters führen würde, benötigt.

Alle Reaktionen und die durch sie bestimmte Verteilung der Cluster im Strahl werden durch experimentelle Variablen wie Temperatur, Druck, Stoßfrequenz, Teilchenmasse etc. beeinflußt. Im folgenden seien die die Clusterverteilung bestimmenden Variablen in Form von Skalierungsgesetzen zusammengefaßt⁽⁶⁰⁾. Eine konstante mittlere Clustergröße $\bar{N}$ im Strahl wird beobachtet, wenn folgende Ausdrücke konstant gehalten werden:

$$p_0 d^q = \text{const}, \quad 0 < q < 1 \quad (12)$$

$$p_0 T_0^{-r} = \text{const}, \quad f/2 > r > f/(2-s) \quad (13)$$

$$dT_0^s = \text{const} \quad (14)$$

wobei die Skalierungsparameter untereinander in Beziehung stehen:

$$f = 2/(\gamma-1) \quad (15a)$$

$$s = (f-2)/4 \quad (15b)$$

$$f/2 = r + s \cdot q \quad (15c)$$

3 Experimenteller Teil

3.1 Apparativer Aufbau

3.1.1 Aufbau des Vakuumsystems

Das Strahlerzeugungssystem, die Ionenquelle und das Massenspektrometer mit Detektor sind in einem aus vier Gehäuseteilen A, B, C und D zusammengesetzten Edelstahlgehäuse untergebracht. Abb. 3 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Vakuumsystems. Die den Überschallstrahl erzeugenden Elemente sind innerhalb des Gehäuses, das in drei differentiell gepumpte Kammern unterteilt ist, befestigt (s. nächsten Abschnitt). Alle gegen den Außendruck gedichteten Flansche mit Ausnahme der Diffusionspumpenanschlüsse 1 sind durch Kupferringe gedichtete Schneidenflansche (CF). Der Gehäuseteil A, die erste der drei Pumpstufen, ist ein 90°-Rohrbogen mit einem Innendurchmesser von 20 cm bei 2 mm Wandstärke. Durch den Vakuummanipulator M führt das Gaseinleitungsrohr mit der Halterung für die Düse in die erste Kammer. Der Rohrbogen A ist über den Flansch 2 an das Zentralgehäuse B geschraubt. Die einzige Verbindung zwischen den beiden Pumpkammern ist der Skimmer.

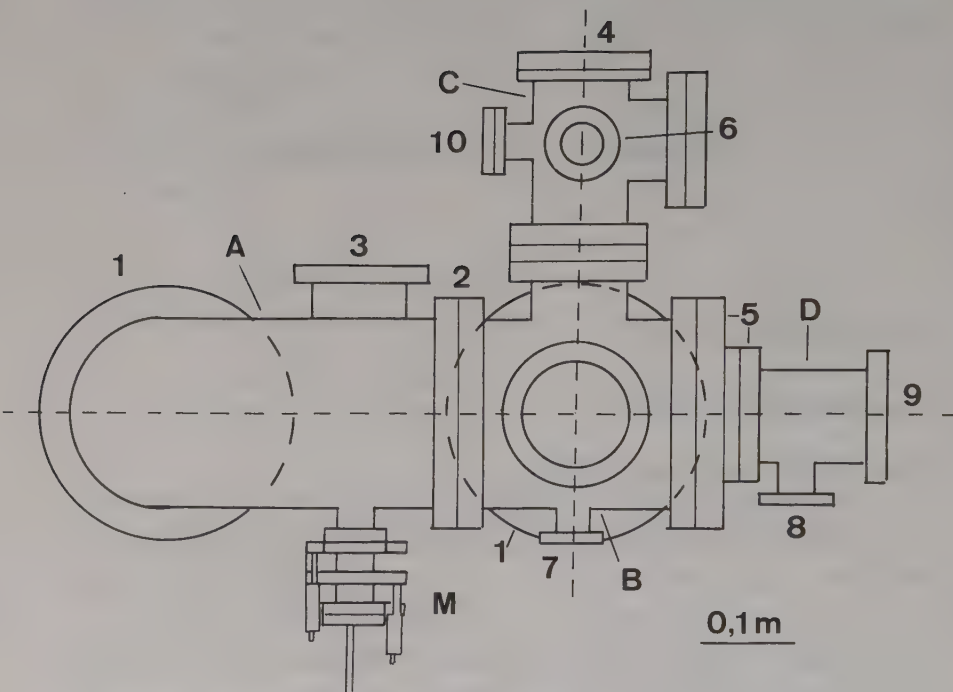


Abb. 3. Draufsicht des verwendeten Vakuumgehäuses.

Das Zentralgehäuse B besteht aus einem 20 cm langen Rohr mit einem Innendurchmesser von 20 cm und sechs Flanschen. In ihm sind die Kammern der zweiten und dritten Pumpstufe konzentrisch angeordnet, wie in Abb. 4 vereinfacht gezeigt ist. Dabei ist die dritte Kammer ein an B angeschweißtes Rohr, das durch den Flansch a (Abb. 4) mit der zweiten Kammer in Verbindung steht. Über den Federbalg b ist es mit dem Gehäuseteil D und der an Flansch 9 angeschlossenen Pumpe verbunden. Der Flansch c des

Federbalg b ist am Übergangsflansch 5 befestigt. Flansch 5 ist ein Mehrschneidenflansch. Er dient zur Abdichtung gegen den Außendruck.

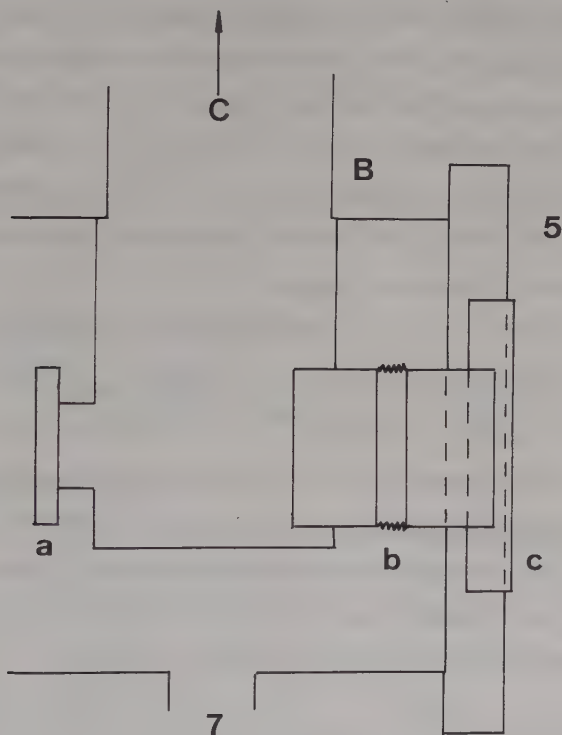


Abb. 4. Vereinfachte Darstellung der Konstruktion des inneren Kammersystems.
5,7,B,C wie in Abb. 3, b Federbalg, c Flansch zur Befestigung des Federbalges an 5, a Verbindungsflansch

Die beiden ersten Pumpstufen werden durch an den vitongedichteten Flanschen 1 angeschlossene Pumpen evakuiert. Die

dritte Kammer ist über Flansch 9 mit einer Pumpe verbunden. Die Evakuierung der beiden ersten Kammern erfolgt durch je eine wassergekühlte dreistufige Öldiffusionspumpe Varian VHS-6 (Varian Vacuum Division, Palo Alto, California 94303, USA), die mit einer auf -196°C gekühlten Kühlfalle Varian Cryotrap 362-6 ausgerüstet ist. Die Sauggeschwindigkeit beträgt für Luft ca. 1050 l/s; sie kann allerdings beim Abpumpen kondensierbarer Gase - wie z. B. CO_2 - auf ca. 2000 bis 2500 l/s erhöht werden. Das Vorvakuum für die Diffusionspumpen von etwa 10^{-3} mbar wird durch je eine ölgedichtete zweistufige Drehschieberpumpe Sargent-Welch 1397 (Sargent-Welch Vacuum Product Division, Skokie, Illinois 60076, USA) erzeugt. Der erreichbare Enddruck bei Verwendung des Treibmittels Edwards Apiezon C beträgt etwa 10^{-9} mbar.

Über Flansch 9 erfolgt die Evakuierung der dritten Pumpstufe durch eine Turbomolekularpumpe Pfeiffer TPU 270 (Pfeiffer Vakuumtechnik, Wetzlar) mit Antriebselektronik TPC 270 und einer zweistufigen Drehschieberpumpe DUO 012A als Vorpumpe. Die Sauggeschwindigkeit beträgt 270 l/s für Luft.

Der Gehäuseteil C nimmt über Flansch 4 das Massenspektrometer auf, dessen Ionenquelle sich am Schnittpunkt der in Abb. 3 eingezeichneten Achsen befindet. Die Flansche 8 und 10 dienen zum Anschluß zusätzlicher Leckventile für den Einlaß "ruhender" Gase. Außerdem kann durch Flansch 8 die Zuführung elektrischer Anschlüsse für eine RF-Ionenfalle erfolgen (s. Abschnitt 3.1.5).

Die Flansche 3, 6 und 7 tragen Vorrichtungen zur Druckmessung. Der Druck in der ersten Kammer wird durch eine Pirani-Meßröhre Balzers TR 010 (Balzers Hochvakuum, Liechtenstein)

in Kombination mit einem Druckmeßgerät PKG 020 gemessen. Der Meßbereich liegt zwischen 10^{-3} und 10^2 mbar. Der Druck in der zweiten Kammer wird durch eine Kaltkathoden-Sonde Balzers IKR 010 kontrolliert, die einen Meßbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar besitzt. Ein Ionisationsvakuummeter Balzers IMG 050 mit einer Meßröhre IMR 100 dient zur Messung des Druckes in der dritten Pumpstufe. Hier können Drucke im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-4} mbar bestimmt werden. Alle Gehäuseteile und die Turbomolekularpumpe sind zur Erlangung sehr niedriger Enddrucke bis ca. 170°C ausheizbar.

3.1.2 Aufbau der Strahlquelle

Abb. 5 zeigt schematisch den Aufbau des Strahlsystems. Das Strahlgas wird über das mit einem Pfeil gekennzeichnete Gas-einleitungsrohr eingelassen. Die Zuleitung erfolgt direkt aus der Gasflasche über einen Druckminderer. Durch Verwendung des in Abb. 3 gezeigten Vakuum-Manipulators M ist es möglich, die am vorderen Ende des Einleitungsrohres befestigte Düse auf zwei Achsen zu bewegen, so daß eine Justierung auch unter Vakuum durchgeführt werden kann. Die Düse N (Beam Dynamics, Inc., Minneapolis, Minnesota 55417, USA) wird durch einen vitongedichteten Überwurfflansch gehalten. Sie ist konvergent und hat einen Mündungsdurchmesser von 0,3 mm. Der Skimmer S befindet sich im Abstand von etwa 1,3 cm strahlabwärts von der Düse und dient der Ausblendung des Strahlkernes innerhalb des Machkegels. Es wird ein Skimmer Beam Dynamics Mod. 2 aus dünnem Nickelmaterial mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,03 mm verwendet. Der innere Öffnungswinkel beträgt 25° an der Spitze und 70° an der Basis. Die Wandstärke an der Spitze

beträgt 5 μm . Diese sehr geringe Wandstärke ist zur Erzeugung eines günstigen Strömungsverlaufes und zur Vermeidung von Stoßwellen wichtig.

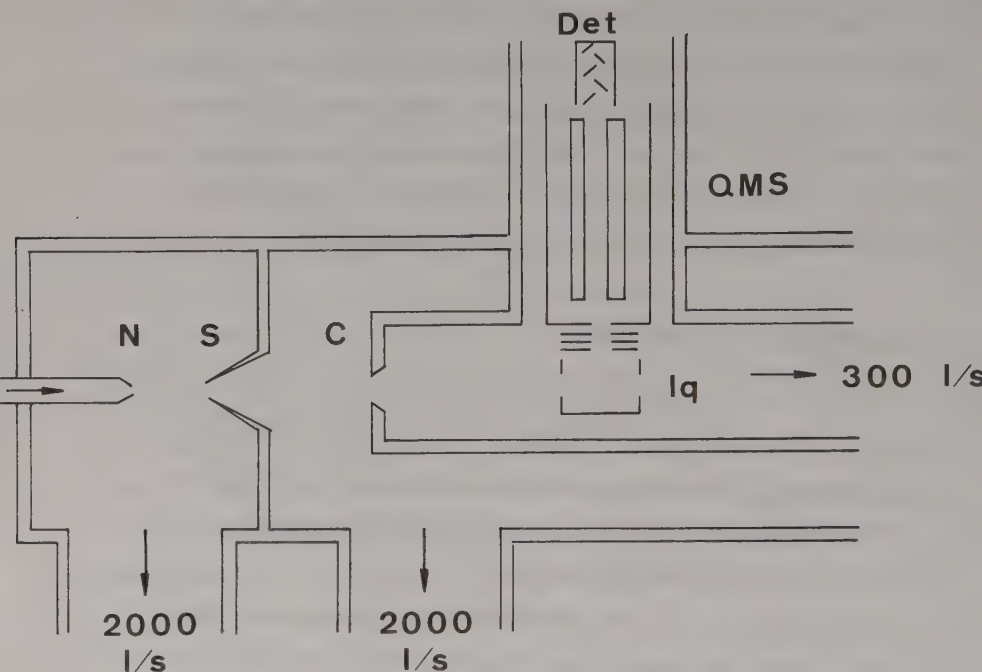


Abb. 5. Schematischer Aufbau des Strahlerzeugungssystems
N Düse, S Skimmer, C Kollimatorblende, Iq Ionenquelle
QMS Quadrupolmassenfilter, Det Detektor

Der Skimmer ist wie die Düse mit Hilfe eines vitongedichteten Überwurfflansches befestigt. Die Skimmerhalterung wird von dem mit einer Bohrung versehenen Blindflansch 2 (Abb. 3) getragen. Die Halterung erlaubt das Verschieben des Skimmers senkrecht zur Strahlachse in alle Richtungen um jeweils 2 mm. Dies er-

möglicht eine Justierung von Düse und Skimmer. Der Kollimator C in Abb. 5 wird am Flansch a der inneren Kammer mit Hilfe einer ebenfalls verschiebbaren Halterung angebracht. Der Durchmesser der Lochblende beträgt wahlweise 3 oder 5 mm. Der Abstand des Kollimators von der Skimmerspitze beträgt 135 mm. Die Ionenquelle Iq des Massenspektrometers QMS ist 77 mm vom Kollimator entfernt. Das Quadrupolmassenfilter QMS mit dem Detektor Det liegt senkrecht zur Molekularstrahlachse.

Die Justierung der Öffnungen von Düse, Skimmer und Kollimator und der Ionenquelle in der Strahlachse erfolgt mit Hilfe eines Lasers, dessen Strahl von Flansch 9 aus bei abgeflanschter Turbomolekularpumpe durch alle Öffnungen hindurch auf die Düse fällt. Die Kontrolle erfolgt durch ein am Flansch 3 angebrachtes UHV-Sichtfenster. Während des Betriebes ist nur eine Nachjustierung der Düse durch den Manipulator M möglich.

Der durch Expansion des Gases durch die Düse N erzeugte Clusterstrahl gelangt durch den Skimmer S und den Kollimator C in die dritte Pumpkammer. Dort durchfliegt er die Ionenquelle des Massenspektrometers, die wahlweise eine Crossed-Beam-Ionenquelle (s. nächsten Abschnitt) oder eine RF-Ionenfalle sein kann (s. Abschnitt 3.1.5).

3.1.3 Ionenquelle

Die Ionisation der Cluster erfolgt durch Elektronenstoß. Es wird eine Crossed-Beam-Ionenquelle Extranuclear o41-4 (Extranuclear Lab. Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 15238, USA) verwendet, deren schematische Zeichnung in Abb. 6 gezeigt ist.

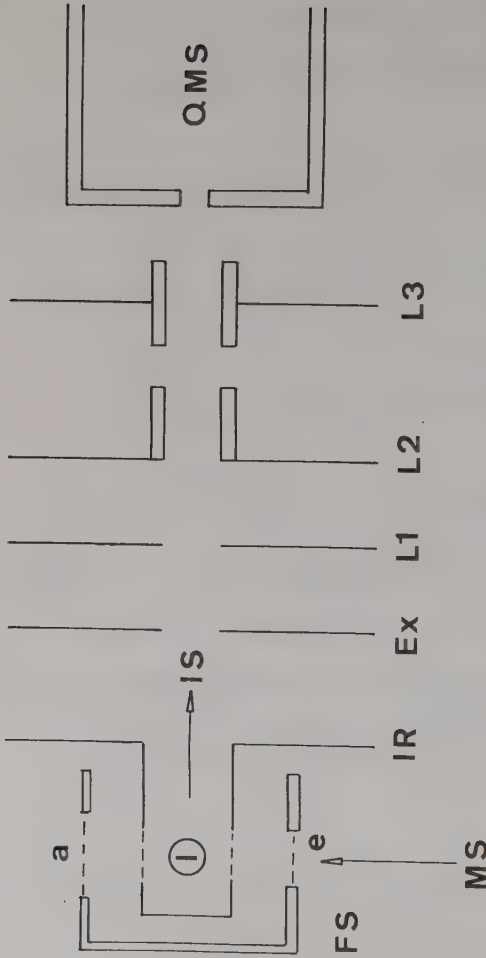


Abb. 6. Schematische Darstellung der Elektronenstoßionenquelle.
 FS Filamentabschirmung, IR Ionenregion, Ex Extraktor,
 L1-L3 ionenoptische Linsen, MS Molekularstrahl,
 e, a Ein- und Austrittsöffnung für MS, 1 Eintritts-
 öffnung für Elektronenstrahl, IS Ionenstrahl, QMS
 Quadrupolmassenfilter

Das Steuergerät Extranuclear o2o-2 ermöglicht die stufenlose Einstellung des Elektronenemissionsstromes, der Elektronenenergie und der an der Ionenregion (IR), der Extraktorlinse (Ex) und den ionenoptischen Linsen L1-L3 angelegten Potentiale.

Der einfallende Molekularstrahl MS gelangt durch die Öffnung e in der Filamentabschirmung FS in die Ionenregion IR, die aus einem Hohlzylinder mit fünf Öffnungen besteht. Dort trifft er im rechten Winkel auf den Strahl ionisierender Elektronen, der durch die Öffnung l senkrecht zur Darstellungsebene den Stoßraum durchquert. Die gebildeten Ionen werden durch ein positives Potential an der Ionenregion und ein negatives Extraktorpotential senkrecht zur Molekularstrahl- und Elektronenstrahlachse in Richtung auf das Massensfilter QMS beschleunigt. Die ionenoptischen Linsen L1-L3 dienen der Fokussierung des Ionenstrahles IS. Die Öffnungen a und e in der Filamentabschirmung und die entsprechenden Aussparungen im Zylinder IR wurden zur Vermeidung von Wandstößen der Strahlteilchen verglichen mit der originalen Extranuclear Ionenquelle vergrößert.

Die Filamentabschirmung FS und die Eintrittsplatte zum Massensfilter sind geerdet. Die Elektronenenergie E_{el} ist das mittlere Potential zwischen Filament und Ionenregion. Es kann von +3 bis +103 V variiert werden. Die Messungen wurden bei einem Elektronenemissionsstrom von 5,0 mA durchgeführt. Bei Messungen, die unter Variation der Elektronenenergie erfolgten, wurde die Elektronenemission zur Vermeidung von die Ionenfokussierung beeinflussenden Raumladungen auf 1,0 mA reduziert.

3.1.4 Massenspektrometer

Für die Massenanalyse der Strahlpartikel wurde ein Quadrupol-massenfilter Extranuclear 162-8 mit Spannungsversorgung 011-1 verwendet. Das Massenspektrometer besitzt einen Massenbereich von 1-500 amu. Die Frequenz der Wechselspannung an den Quadrupolstäben kann zwischen 0,9 MHz und 7,6 MHz variiert werden und betrug bei den hier durchgeführten Messungen etwa 2,2 MHz. Die RF-Amplitude lag bei maximal $V \approx 4000$ V. Der Gleichspannungsanteil U betrug maximal 660 V.

Das Durchstimmen der Massen erfolgt über eine Variation der Gleich- und Wechselspannungsamplituden, wobei das die Massenauflösung bestimmende Verhältnis U/V konstant gehalten wird. Der Massenscan erfolgt entweder manuell oder über die Zeitbasis eines Oszilloskopes.

Eine theoretische Darstellung der Funktionsweise des Massenfilters soll hier nicht erfolgen. Es sei auf die ausführlichen Arbeiten von CAMPANA⁶⁴⁾ und DAWSON^{65), 66)} verwiesen.

Als Detektor für die massenanalysierten Ionen wurde ein Cu/Be-Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) Extranuclear 051-1 verwendet. Die Auffängerdynode ist seitlich zur Achse des Massenfilters versetzt, um ein möglichst großes Signal/Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Die Ionen werden durch Hochspannungen von bis zu 3,5 kV in Richtung des SEV beschleunigt, wenn sie das Massenfilter verlassen haben.

3.1.5 Molekularstrahl-Quistor-Quadrupol(MQQ)-Instrument⁶⁷⁾

Für einige Experimente wurde statt der Ionenquelle ein Quadrupol-Ionenkäfig (Quistor: quadrupole-ion-storage) verwendet. Der Clusterstrahl durchfliegt den Quistor durch zwei Öffnungen in der Ringelektrode und wird im Quistor durch Elektronenstoß ionisiert. Die gebildeten Ionen werden für eine vorbestimmte Zeit gespeichert. Nach Ejektion der Ionen erfolgt eine Massanalyse durch das Quadrupolmassenfilter.

3.1.5.1 Quistor

Es wurde ein zylindrischer Quistor⁶⁸⁾⁻⁷³⁾ verwendet. In der Literatur sind auch hyperbolische Anordnungen^{66),74)-77)} beschrieben. Abb. 7 zeigt schematisch einen Schnitt durch den zylindrischen Ionenkäfig. Dieser besteht aus einer Ringelektrode Re und je einer unteren (B) und oberen (T) Endkappe. Diese Elektrodenstruktur erzeugt ein annähernd quadrupolares RF-Feld, wenn eine Hochfrequenzspannung an die Ringelektrode gelegt wird. Für ein ideales Quadrupolfeld ist das Potential im rechtwinkligen Koordinatensystem gegeben durch⁷⁷⁾:

$$\Phi_{x,y,z} = \Phi_0 (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \alpha z^2) \quad (16)$$

Mit der Laplace-Gleichung $\nabla^2 \Phi = 0$ und unter Berücksichtigung der Geometrie des Quistors

$$z_0^2 = 1/(2r_0^2) \quad (17)$$

wobei z_0 der halbe Abstand der Endkappen und r_0 der Radius der

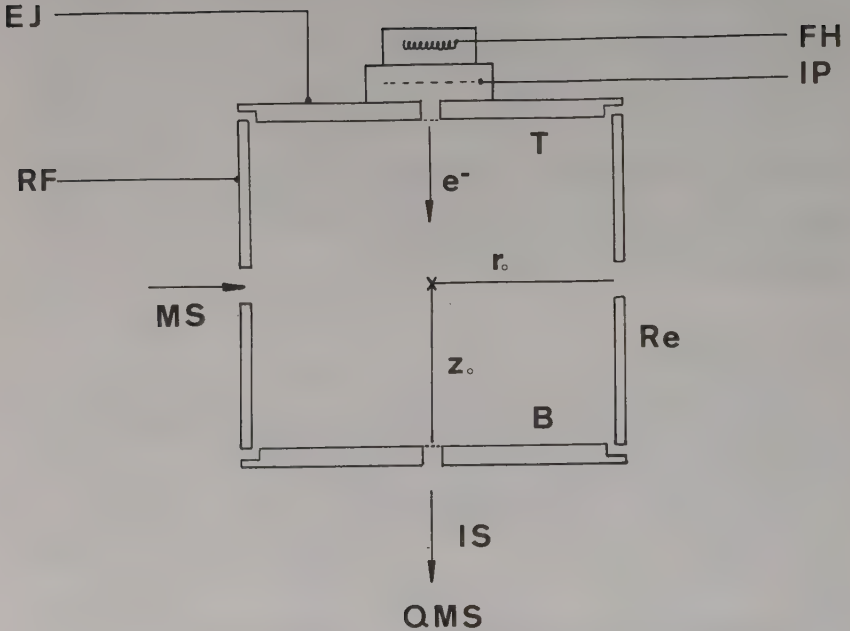


Abb. 7. Schematische Darstellung des verwendeten zylindrischen Quistors.
Re Ringelektrode, T obere Endkappe, B untere Endkappe, RF Hochfrequenzspannung, EJ Ionenejektionspuls, FH Filamentheizung, IP Ionisationspuls (Gitterpuls), MS Molekularstrahl, e^- Elektronenstrahl, IS Strahl ejektierter Ionen, QMS Quadrupolmassenfilter, r_0 und z_0 s. Text

Ringelektrode ist, erhält man:

$$\Phi_{r,z} = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} \cdot (r^2 - 2z^2) \quad (18)$$

mit $r^2 = x^2 + y^2$. Das angelegte Potential besteht aus einer Gleichspannung U und einer Wechselspannung $V_0 \cos \omega t$, so daß

$$\Phi_0 = U + V_0 \cos \omega t \quad (19)$$

mit ω als Kreisfrequenz der Wechselspannung und V_0 als ihre Amplitude. Für das Potential $\Phi_{r,z}$ folgt mit Gleichung (18):

$$\Phi_{r,z} = (U + V_0 \cos \omega t) \cdot (r^2 - 2z^2) / (2r_0^2) \quad (20)$$

Die Bewegungsgleichung für ein Ion in z -Richtung ist:

$$eE_z = m \cdot (d^2 z / dt^2) \quad (21)$$

oder mit Gleichung (20):

$$\frac{-2e}{mr_0^2} \cdot (U + V_0 \cos \omega t) \cdot z = (d^2 z / dt^2) \quad (22a)$$

und entsprechend für r -Richtung:

$$\frac{-e}{mr_0^2} \cdot (U + V_0 \cos \omega t) \cdot r = (d^2 r / dt^2) \quad (22b)$$

Die Gleichungen (22) sind Mathieu'sche Differentialgleichungen:

$$-(a_u + 2q_u \cos(2\gamma)) \cdot u = (d^2 u / d\gamma^2) \quad (23)$$

Dabei sind γ , a_u und q_u gegeben durch:

$$\ddot{u} = z \quad (24a)$$

$$a_u = \frac{8eU}{mr_o^2\omega^2} = a_z \quad (24b)$$

$$q_u = \frac{4eV_o}{mr_o^2\omega^2} = q_z \quad (24c)$$

$$\gamma = \omega t/2 \quad (24d)$$

Ferner gelten

$$a_z = -2a_r \quad (25a)$$

$$q_z = -2q_r \quad (25b)$$

Die Lösungen der Mathieu'schen Gleichungen repräsentieren stabile oder instabile Bahnen der Ionen im Quistor. Sie können in einem Stabilitätsdiagramm (s. Abb. 8) als Funktion der massenabhängigen Parameter a und q dargestellt werden. Ionen mit a - und q -Werten innerhalb des stabilen Bereiches des Diagramms werden im Quistor gespeichert.

Der verwendete Quistor hat einen Radius von $r_o = 1$ cm und einen Abstand zwischen oberer und unterer Endkappe von 1,4 cm. Die Eintrittsöffnung für den Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von 2 mm, das Austrittsloch für die Ionen (s. Abb. 7) einen Durchmesser von 3,5 mm. Beide sind durch Gitter (150 Maschen/cm²) abgedeckt, um Störungen des Feldes zu vermeiden. Die Ringelektrode Re enthält Öffnungen für den Ein- und Austritt des Molekularstrahles.

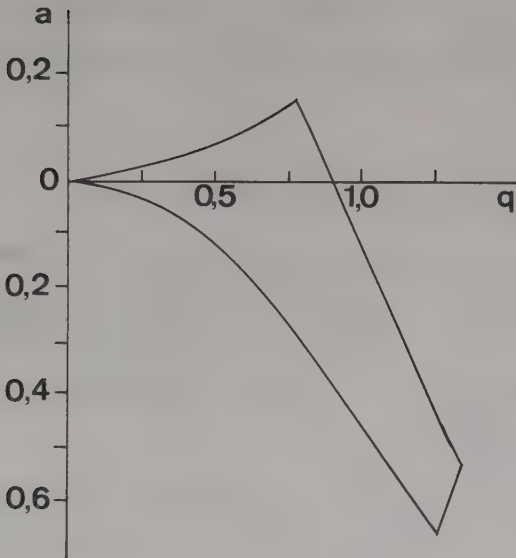


Abb. 8. Stabilitätsdiagramm für Quistor Ionen mit a - und q -Werten innerhalb des stabilen Bereiches werden im Quistor gespeichert.

Das elektronenemittierende Filament befindet sich oberhalb der oberen Endkappe (s. Abb. 7). Der Elektronenstrahl wird durch ein Gitter gesteuert, an dem eine gepulste Spannung IP anliegt. Ist das Gitterpotential gegenüber dem Filament positiv, gelangen Elektronen in den Quistor. Die dabei durch Elektronenstoßionisation gebildeten Ionen werden für eine vorgewählte Zeit gespeichert und dann durch einen Spannungspuls EJ an der oberen Endkappe in Richtung auf die untere Endkappe beschleunigt. Diese besitzt eine Öffnung, durch die der Ionenstrahl IS austritt.

Vor Eintritt in das Massenfiter werden die Ionen durch die ionenoptischen Linsen (s. Abschnitt 3.1.3) fokussiert. Anschließend erfolgt die Massenanalyse und der Ionennachweis am SEV.

3.1.5.2 Steuerungs- und Nachweiselektronik

Abb. 9 zeigt ein Blockschaltbild des MQQ-Instruments. Eine genaue Beschreibung der elektronischen Bauteile findet man bei GABLING^{73),78)}. Hier sei nur eine kurze Übersicht gegeben. Alle Bauteile (Puls-Generator, RF-Quelle und Box-Car-Integrator sind Eigenbau⁷⁸⁾.

Der Puls-Generator steuert den Elektronenstrahl, den Ionen-ejektionspuls und den für den Ionennachweis verwendeten Box-Car-Integrator. Der erste Puls in der Pulssequenz schaltet das Gitter positiv gegenüber dem Filament, so daß Elektronen in den Quistor gelangen. Die Länge dieses Ionisationspulses ist stufenlos regelbar. Der zweite Puls bestimmt die Verzögerung zwischen dem Ionisations- und dem Ejektionspuls. Er definiert die Speicherzeit t_s . Die ansteigende Flanke des Ejektionspulses triggert den Box-Car-Integrator. Dieser integriert das durch den Elektrometerverstärker des Massenspektrometers verstärkte Ionensignal über wählbare Zeiten von 30, 100, 300, 500 oder 1000 ns. Der Box-Car-Integrator besteht im wesentlichen aus zwei Evans 4180 Integrationsmodulen (Evans Ass., Berkeley, California 94705, USA). Das integrierte Signal wird über insgesamt 5, 10, 25, 50 oder 100 Zyklen aufsummiert und von einer "Sample and hold unit" Burr Brown SHC 298 AM festgehalten (Burr Brown, Tucson, Arizona 85734, USA).

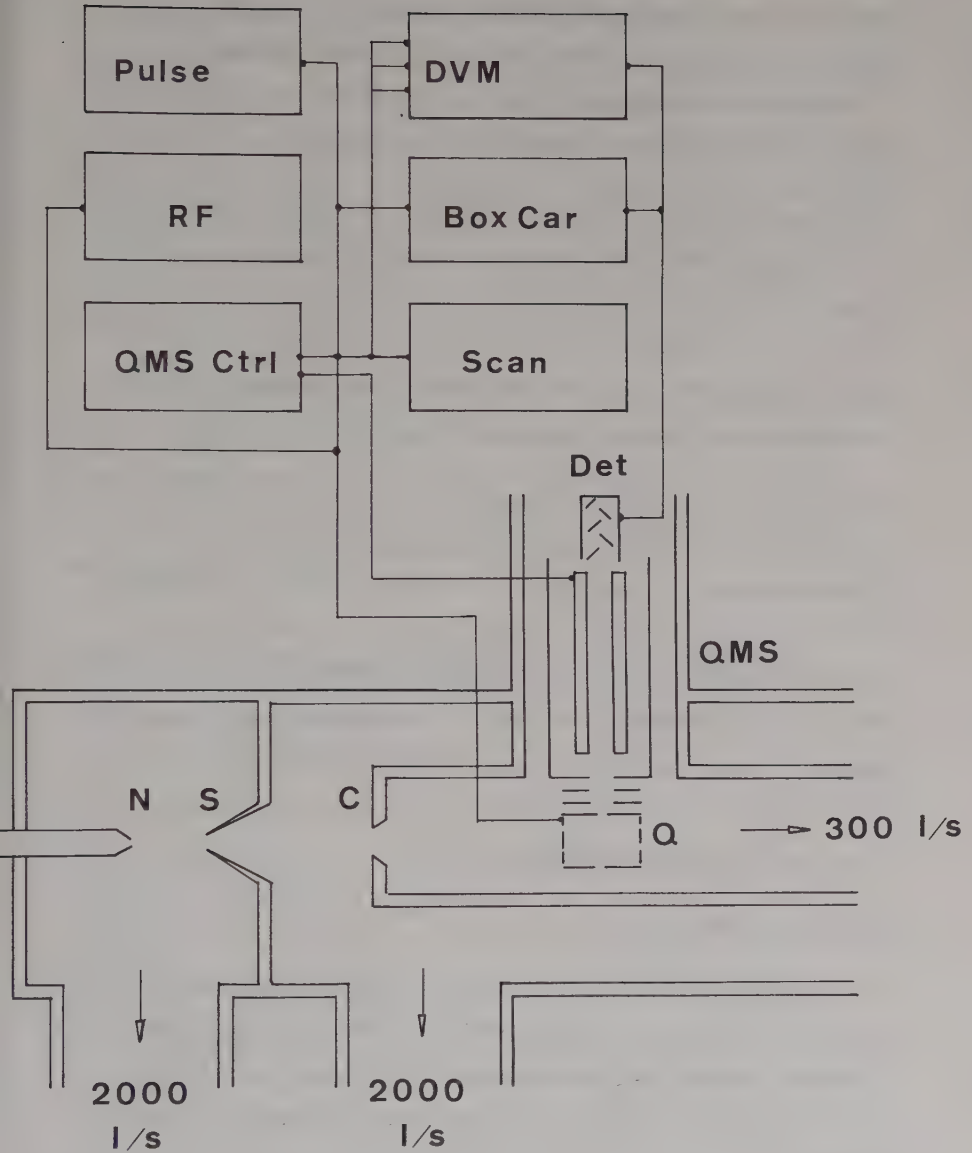


Abb. 9. Schematische Zeichnung des MQQ-Instruments
Erklärungen s. Abb. 5 und Text

Die Zahl der Summationsschritte, d. h. die Zeit bis zum Reset-Puls, wird von einem monostabilen Multivibrator 74 LS 121 gesteuert. Schließlich wird durch den Reset-Puls der Box-Car-Integrator wieder auf null gesetzt.

Das Ausgangssignal des Box-Car-Integrators kann entweder auf ein integrierendes Digitalvoltmeter Hewlett-Packard 5328A (Hewlett-Packard, Santa Clara, California 95050, USA) oder auf einen XY-Schreiber gegeben werden. Mit einem Scan-Generator Evans 4152 kann ein bestimmter Massenbereich langsam durchgestimmt und ein Massenspektrum erhalten werden.

Die zur Speicherung der Ionen benötigte Hochfrequenz-Spannung wird durch eine variable RF-Quelle geliefert. Ein Frequenzgenerator Hewlett-Packard 6547 erzeugt eine sinusförmige Wechselspannung, deren Amplitude durch eine 6146B-Röhre verstärkt wird. Die maximale Frequenz beträgt 1,40 MHz bei einer Amplitude von $V_0 = 180$ V. Normalerweise erfolgt der Betrieb bei $\nu = 0,5$ MHz bei Amplituden bis zu 500 V.

3.2 Durchführung der Messungen

3.2.1 Allgemeines

Vor der Durchführung der Messungen wurde das Vakuumsystem mehrere Tage lang bei etwa 170°C ausgeheizt. Der Druck in der dritten Kammer lag dann bei etwa $5 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Das verwendete Strahlgas war zu 99,98% reines CO_2 (Agefko, Achim).

Die erhaltenen Ionensignale wurden entweder auf einen XY-

Schreiber gegeben (Servogor 733) oder über ein integrierendes Digitalvoltmeter (s. Abschnitt 3.1.5.2) ausgegeben. Die erste Methode wurde nur zur Aufnahme von Massenspektren angewandt. Zur Messung von Peakintensitäten wurde stets das integrierende Voltmeter verwendet (Integrationszeit jeweil 10 s), weil eine geringere Streuung der Meßwerte erreicht wurde. Darüber hinaus wurden aus fünf bis zehn mal wiederholten Messungen Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt.

Da die Intensitäten der Clusterionensignale um mehrere Zehnerpotenzen voneinander abweichen können, wurden die Signale unterschiedlicher Ionen in diesen Fällen bei verschiedenen Eingangswiderständen des Elektrometerverstärkers des Massenspektrometers gemessen (10^5 , 10^7 , $10^9 \Omega$).

3.2.2 Messung der Auftrittspotentiale von Clusterionen

Die Auftrittspotentiale wurden mit einer halblogarithmischen Methode gemessen^{(26), (79), (80)}. Dabei werden die Peakintensitäten des zu untersuchenden Ions und eines Ions mit bekanntem Auftrittspotential in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, beginnend bei $E_{e1} = 50$ eV, gemessen. Für kleinere Elektronenenergien wird das Verhältnis der Peakintensität I_v zur Intensität I_{50} bei 50 eV bestimmt. I_v/I_{50} wird halblogarithmisch gegen E_{e1} aufgetragen. Im Bereich von $I_v/I_{50} \sim 10^{-2}$ sind die erhaltenen Kurven für das unbekannte und Eichauftrittspotential im Idealfall parallele Geraden. Die Elektronenenergiedifferenz bei $I_v/I_{50} = 0,01$ wird als Differenz der Auftrittspotentiale betrachtet^{(79), (80)}. Als Referenzwert wurde das bekannte Auftrittspotential von $(CO_2)_2^+$ von 13,32 eV verwendet^{(21), (26)}. Bei den

Messungen betrug der Elektronenemissionsstrom 0,75 mA. Der Einlaßdruck p_0 war 1,0 bar.

Die Messungen der Auftrittspotentiale der Fragmentionen von CO_2 -Clustern wurden unter Verwendung des integrierenden Voltmeters durchgeführt. Auf diese Weise konnten die statistischen Fehler der Messungen gegenüber den früher erhaltenen Werten²⁶⁾ um etwa 0,2 eV reduziert werden.

3.2.3 Speichern von Clusterionen im Quistor und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Ionenverlustes⁶⁷⁾

Für die Versuche zur Speicherung von CO_2 -Clusterionen im Quistor zur Bestimmung von Ionenverlustraten wurden die in Tab. 1 gezeigten experimentellen Parameter konstant gehalten.

Tab. 1. Konstant gehaltene experimentelle Variablen

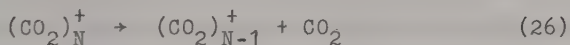
Variable	Wert
p_0	1,0 bar
E_{el}	90,0 eV
t_I	5 ms
t_{ej}	80 μ s
V_{ej}	60 V

p_0 Einlaßdruck, E_{el} Elektronenenergie, t_I Ionisationszeit
 t_{ej} Dauer des Ejektionspulses, V_{ej} Amplitude des Ejektionspulses

Bei der Untersuchung von Ionen/Molekül-Reaktionen von Clusterionen mit H_2O betrug die Ionisationszeit in Abweichung von

Tab. 1 $t_I = 3$ ms. Die Frequenz und Amplitude der Wechselspannung wurden vor jeder Messung auf maximale Intensität des zu untersuchenden Ions nach einer Speicherzeit von 5 ms optimiert. Dies war erforderlich, da ,höchstwahrscheinlich durch Änderung der Oberflächenbelegung der Quistor-Elektroden bedingt, die optimale RF-Spannung nicht konstant gehalten werden konnte. Die notwendigen Änderungen der Frequenz der Wechselspannung waren gering; sie bewegten sich zwischen $\nu \approx 500$ kHz und $\nu \approx 515$ kHz.

Bei der Messung der Geschwindigkeitskonstanten des Verlustes von Clusterionen muß verhindert werden, daß die untersuchten Clusterionen durch Reaktionen der Art



nachgebildet werden können. Dies wird durch eine Begrenzung des Speicherbereiches des Quistors zu höheren Massen erreicht. Hierzu wird eine zusätzliche Gleichspannung an die Ringelektrode gelegt. Wie aus dem in Abb. 8 gezeigten Stabilitätsdiagramm und Gleichung(24b) zu entnehmen ist, verschiebt diese Gleichspannung U die Arbeitslinie zu höheren Werten von a . Hierdurch wird der kleinste q -Wert für stabile Ionenbahnen größer. Bei gleicher RF-Spannung und Frequenz entspricht dies einer Verschiebung der größten speicherbaren Ionenmasse zu kleineren Werten. Der Effekt eines vergrößerten a -Wertes auf den Grenzbereich kleiner Massen (großer q -Werte) ist sehr viel geringer (s. Abb. 8).

Die zur Begrenzung des Massenbereiches benötigte Gleichspannung wurde bei jeder Messung eines Ions $(\text{CO}_2)_N^+$ so eingestellt, daß das Signal des Ions $(\text{CO}_2)_{N+1}^+$ bei einer Speicherzeit von $t_s = 1$ ms verschwand. Die dazu notwendigen Gleichspannungen U betrugen je nach Ionenmasse und Oberflächenbelegung des Quistors und je nach der RF-Amplitude 8-15 V.

Zur Untersuchung stoßinduzierter Prozesse können über ein an Flansch 10 in Abb. 3 angeschlossenes variables Leckventil Gase in die dritte Pumpkammer eingelassen werden. Dadurch ist es möglich, den Ruhegasdruck im Quistor zu variieren, und damit die mittleren freien Weglängen von Ionen im Quistor zu verändern.

Die Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten des Ionenverlustes in Abhängigkeit vom Druck gestattet die Bestimmung des Anteils nicht stoßbedingter Ionenzerfälle.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verteilung von CO_2 -Clusterionen unter verschiedenen Expansions- und Ionisationsbedingungen⁸²⁾

4.1.1 Beeinflussung der Clusterionenintensitäten durch den Einlaßdruck und die Elektronenenergie

Zwei grundlegende experimentelle Variablen können die Peakintensitäten von Clusterionen aus Überschallmolekularstrahlen beeinflussen: der Einlaßdruck und die Ionisationsbedingungen. Der Einlaßdruck bestimmt die Verteilung neutraler Cluster, die durch eine mittlere Clustergröße $\bar{N}$ charakterisiert werden kann^{25),53),55),60),83)}. Eine Änderung der Elektronenenergie verursacht Veränderungen in der Verteilung der inneren Energie der Ionisationsprodukte. Dies kann zu unterschiedlichen Folgereaktionen führen. Beide Einflüsse sollten sich in veränderten Massenspektren äußern.

Aus diesen Gründen wurde die Verteilung der CO_2 -Clusterionen als Funktion des Einlaßdruckes und der Elektronenenergie untersucht. Die Signalintensitäten von Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ ($N \leq 8$) C_P^N wurden auf die Peakhöhe des CO_2 -Monomerions C_P^1 normiert.

Abb. 10a-g zeigen die normierten Clusterionenintensitäten als Funktionen des Einlaßdruckes p_0 bei verschiedenen Elektronenenergien von 29,5 eV, 44,5 eV und 94,5 eV. Die Standardabweichungen aus je sechs Messungen betragen ca. 5-10% der gemessenen relativen Intensitäten.

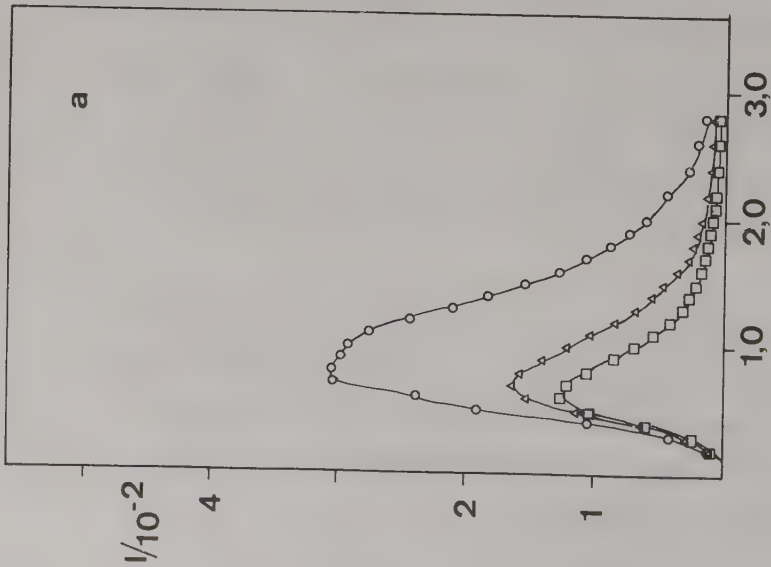


Abb. 10a. Normierte Clusterionenintensitäten gegen p_0 , $N=2$
 $\circ$ 94,5 eV, Δ 44,5 eV, $\square$ 29,5 eV

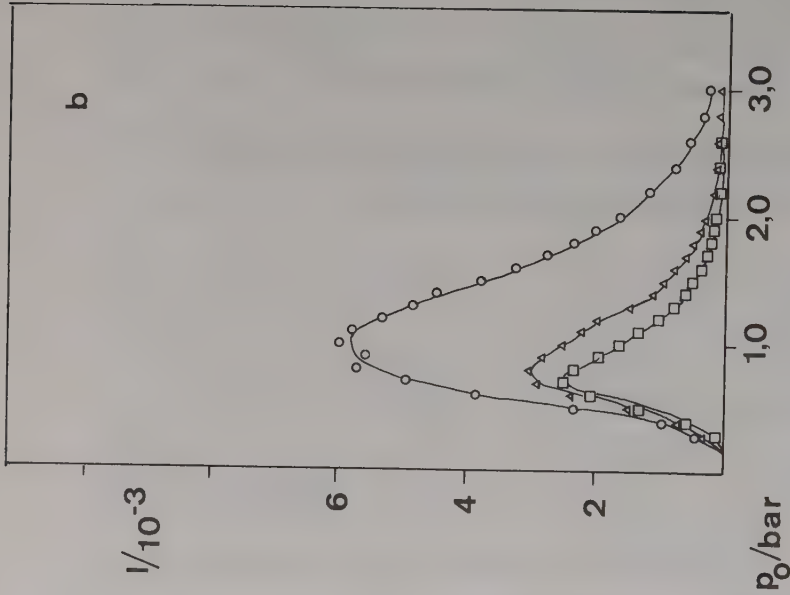


Abb. 10b. wie Abb. 10a, $N=3$

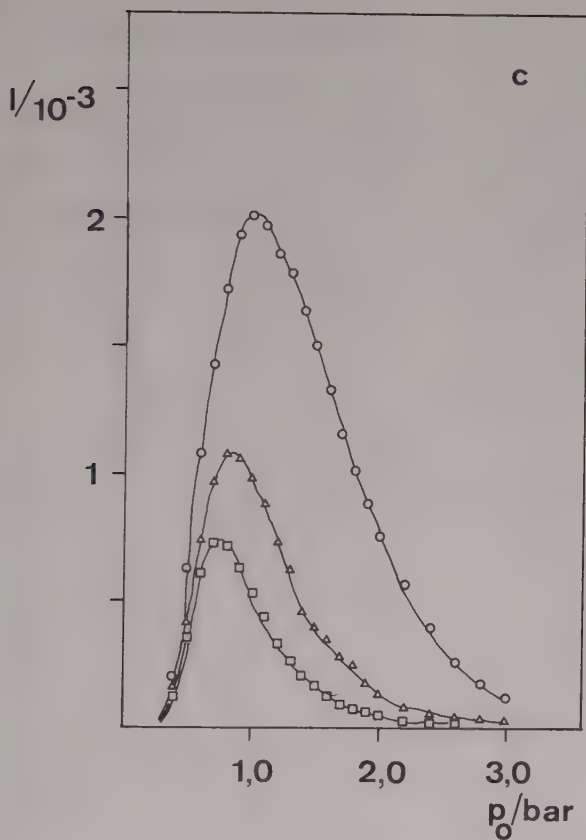


Abb. 1oc. wie Abb. 1oa, $N=4$

Die Kurven zeigen Intensitätsmaxima, die je nach Clustergröße und Elektronenenergie zwischen $p_0=0,7$ bar und $p_0=1,2$ bar auftreten. Mit ansteigender Elektronenenergie nehmen die Clusterionenintensitäten zu. Zusätzlich tritt bei hohen Elektronenenergien eine Erhöhung der Intensität bei großen Drucken, ein sogenanntes "tailing", auf. Die Abbildungen zeigen, daß der Einlaßdruck p_0^* , bei dem ein gegebenes Clusterion $(\text{CO}_2)_N^+$

ein Intensitätsmaximum hat, mit wachsender Elektronenenergie um einige zehntel Bar zu höheren Drucken verschoben wird. Für $(\text{CO}_2)_3^+$ steigt p_o^* von 0,7 bar bei $E_{el}=29,5$ eV auf 1,0 bar bei $E_{el}=94,5$ eV. Im Falle von $(\text{CO}_2)_8^+$ nimmt p_o^* von 0,9 bar bei $E_{el}=29,5$ eV auf 1,2 bar bei $E_{el}=94,5$ eV zu. Zusätzlich fällt auf, daß das Ausmaß der Intensitätszunahme mit der Elektronenenergie vom Einlaßdruck abhängt. Tab. 2 enthält die Drucke

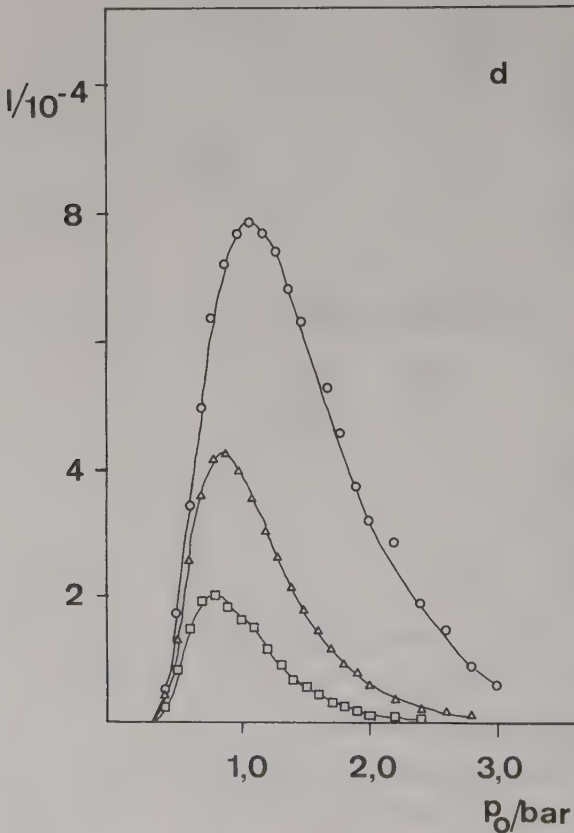


Abb. 1od. wie Abb. 1oa, $N=5$

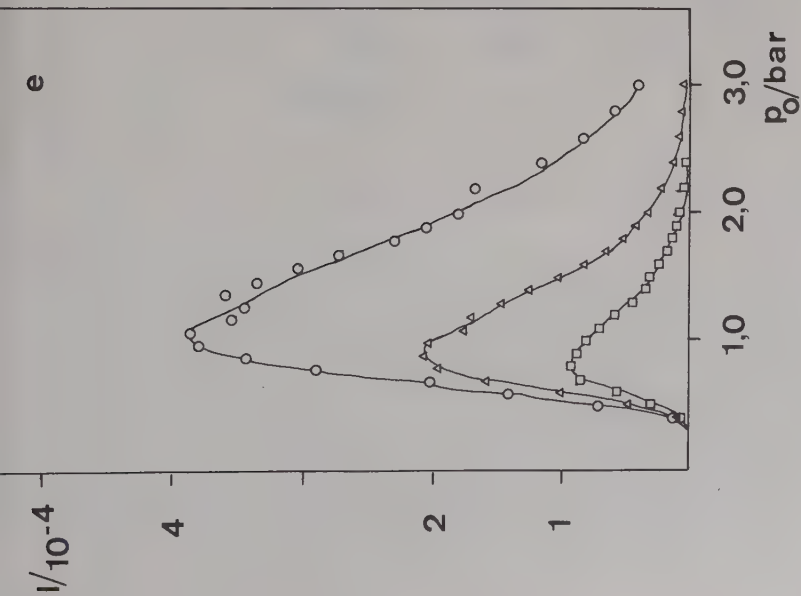


Abb. 10e. wie Abb. 10a, $N=6$

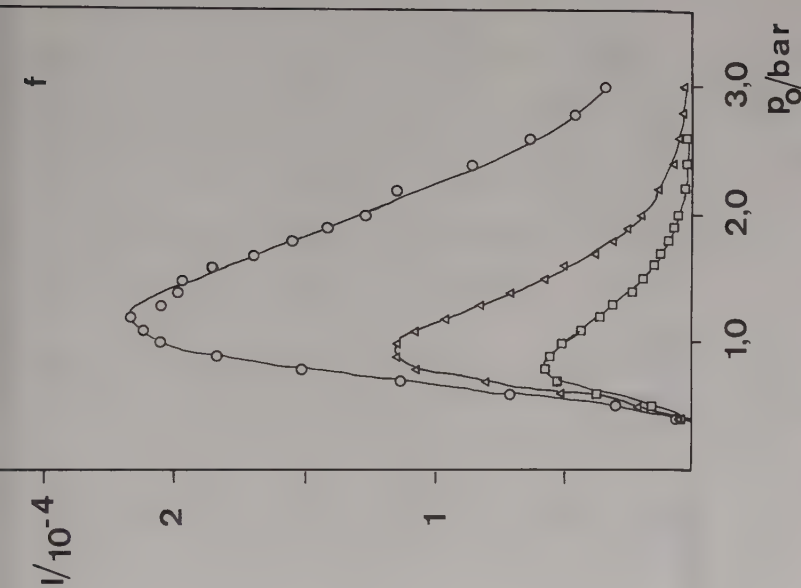


Abb. 10f. wie Abb. 10a, $N=7$

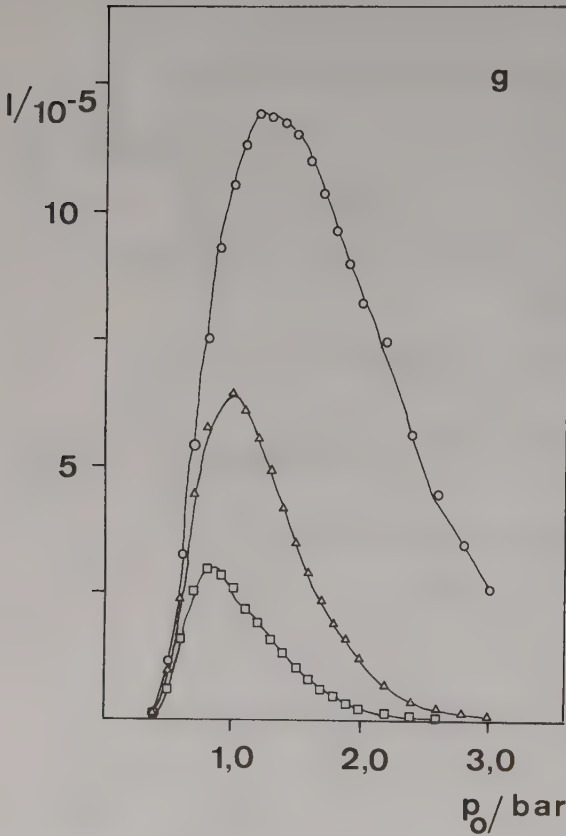


Abb. 1og. wie Abb. 1oa, $N=8$

maximaler Intensitätszunahmen als Funktion der Elektronenenergie und die Intensitätsquotienten $I(94,5)/I(44,5)$ und $I(44,5)/I(29,5)$. Aus den Ergebnissen in Tab. 2 geht hervor, daß der größte Effekt einer Anhebung von $E_{el}=44,5$ eV auf 94,5 eV bei höheren p_0 auftritt als bei einer Änderung von 29,5 auf 44,5 eV. Die Differenz zwischen beiden Einlaßdrücken beträgt etwa 0,6 bar bis 0,8 bar, mit Ausnahme des Dimerions. Eine

Zunahme von $E_{el}=29,5$ eV auf 44,5 eV wirkt sich, abgesehen vom Dimerion, das eine Sonderstellung einnimmt, besonders stark im Einlaßdruckbereich von 1,7 bis 2,2 bar aus. Außerdem ist der Effekt bei größeren Clusterionen stärker ausgeprägt. Die Variation der Elektronenenergie im oberen Bereich (44,5 eV und 94,5 eV) hat im Druckbereich von 2,4 bis 2,8 bar ihren größten Einfluß. Der Trend eines ansteigenden Quotienten $I(94,5)/I(44,5)$ mit der Clustergröße ist hier stärker ausgeprägt als im unteren Energiebereich.

Tab. 2. Einlaßdrucke p_o maximaler relativer Intensitätszunahme bei Erhöhung der Elektronenenergie von 29,5 auf 44,5 eV und von 44,5 auf 94,5 eV.

N	p_o /bar	$I(44,5)/I(29,5)$	p_o /bar	$I(94,5)/I(44,5)$
2	1,3	2,1	1,7	4,2
3	1,7	2,2	2,4	6,2
4	1,8	3,6	2,6	8,1
5	2,0	4,4	2,6	11,8
6	2,2	5,4	2,8	12,9
7	2,2	4,2	2,8	17,6
8	2,0	4,8	2,8	24,6

Den Einfluß von Einlaßdruck und Elektronenenergie auf die beobachtete Verteilung der Clusterionen zeigt Abb. 11a-e. Es ist die normierte Clusterionenintensität gegen die Clustergröße N bei verschiedenen Einlaßdrucken (0,3; 0,8; 1,4; 2,0 und 2,8 bar) und Elektronenenergien aufgetragen. Die wirkliche Clusterionenverteilung kann wegen der massendiskriminierenden Eigenschaften des Massenfilters von der gemessenen abweichen⁶⁵⁾.

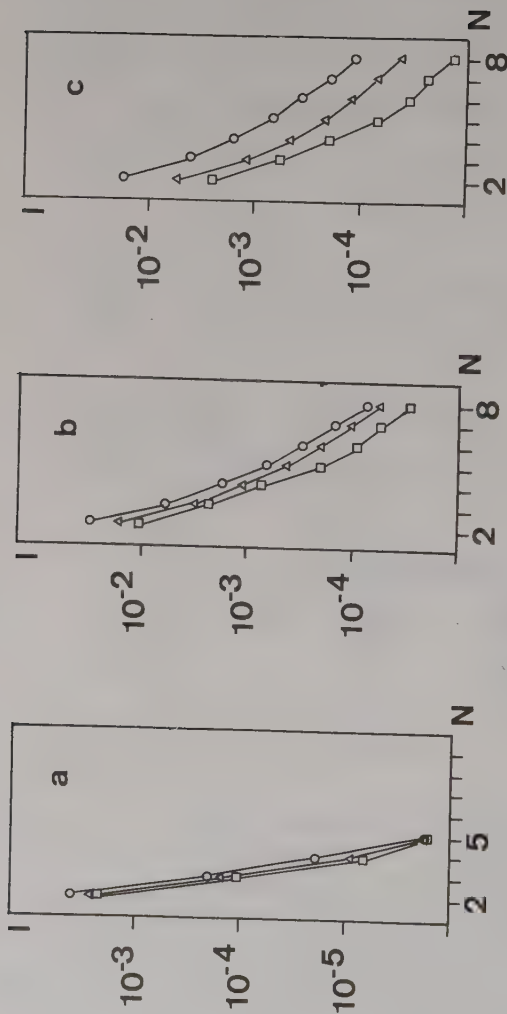


Abb. 11a-c. Clusterionenintensität gegen Clustergröße N
 $\bigcirc E_{el} = 94,5$ eV, $\Delta E_{el} = 44,5$ eV, $\square E_{el} = 29,5$ eV
a: $p_0 = 0,3$ bar, b: $p_0 = 0,8$ bar,
c: $p_0 = 1,4$ bar

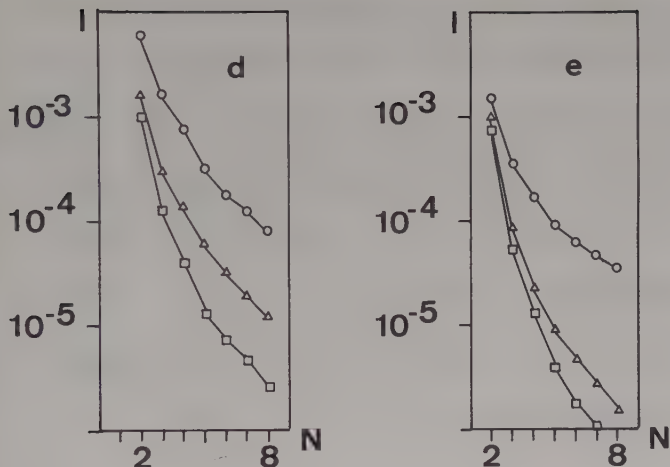


Abb. 11d,e. wie Abb. 11a-c, d: $p_0 = 2,0$ bar, e: $p_0 = 2,8$ bar

In Ergänzung zu Tab. 2 zeigt Abb. 11, daß der Effekt erhöhter Elektronenenergie am stärksten bei großen Clusterionen und hohen Einlaßdrücken ausgeprägt ist. Überraschenderweise wird bei $p_0 = 1,4$ bar, $2,0$ bar und $2,8$ bar (Abb. 11c-e) die gemessene Clusterionenverteilung zu höheren Clustergrößen verschoben, wenn die kinetische Energie der Elektronen erhöht wird. Dies ist deshalb unerwartet, weil mit steigender Elektronenenergie die den Clustern zugeführte Energie zunehmen sollte. Dies hätte schnellere Dissoziationsreaktionen zur Folge, von denen eine Verschiebung der Clusterionenverteilung zu kleineren Clustern erwartet werden sollte.

Bei mittleren Einlaßdrücken ($p_0 = 0,8$ bar, Abb. 11b) ist der Einfluß der Elektronenenergie relativ schwach. Bei $p_0 = 0,3$ bar ist eine Änderung der normierten Clusterintensität mit der Elektronenenergie kaum noch zu beobachten.

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl eine Variation der Einlaßbedingungen als auch veränderte Ionisationsenergien die Massenspektren der erzeugten Clusterstrahlen stark beeinflussen. Da die im Massenspektrum beobachtete Intensität eines Clusterions sowohl von der Verteilung neutraler Cluster im Strahl als auch von den im Anschluß an die Ionisation ablaufenden Dissoziationsreaktionen bestimmt wird, muß die Verteilung der neutralen Cluster vor der Ionisation bekannt sein, um etwas über die Zerfallsreaktionen nach der Elektronenstoßionisation aussagen zu können.

4.1.2 Verteilung neutraler Cluster - HAGENA's Skalierungsgesetz

Eine experimentelle Analyse der Verteilung der neutralen Cluster im kondensierten Molekularstrahl ist bis auf wenige Ausnahmen^{53),54)} nicht möglich.

Die klassische Theorie der homogenen Nukleation⁸⁴⁾⁻⁸⁶⁾ beschreibt die Bildung von Clustern in übersättigten Gasen unter folgenden Annahmen:

1. Cluster der Größe N werden durch sukzessive Anlagerung von Monomeren an Cluster der Größe $N-1$ oder durch Abdampfen von Monomeren aus Clustern der Größe $N+1$ gebildet.
2. Es existiert ein "steady-state"- Zustand, d. h. die Größenverteilung der Cluster ist zeitunabhängig.
3. Cluster, die eine kritische Größe N^* überschritten haben, werden aus dem Reaktionsgemisch entfernt, da sie zur kondensierten Phase gehören.

4. Für kleinere Clustergrößen ist die Clusterverteilung im "steady-state"-Zustand der des thermodynamischen Gleichgewichts gleich.

Unter diesen Annahmen erhält man für die Verteilung der Cluster einen Ausdruck⁸⁴⁾, dessen numerische Lösung die in Abb. 12 gezeigte Kurve ergibt.

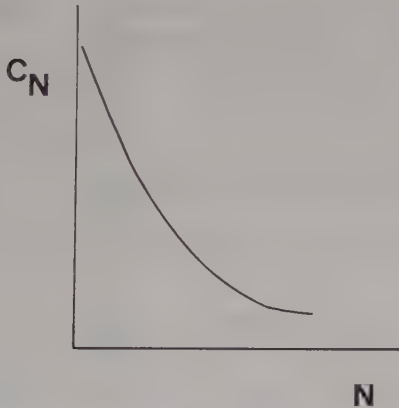


Abb. 12. Theoretisch unter der Annahme eines "steady-state"-Zustandes erhaltene Clusterverteilung⁸⁴⁾
 C_N Konzentration des Clusters der Größe N

Bei höheren Clusterkonzentrationen gilt die Annahme, daß Cluster nur durch sukzessive Anlagerung von Monomeren wachsen können, nicht mehr. In diesem Falle können auch Koagulationsreaktionen, d. h. Assoziation zweier kleinerer zu einem größeren Cluster, zum Clusterwachstum beitragen. Die theoretische Behandlung⁸⁷⁾ ergibt eine bimodale Clusterverteilung, wie sie in Abb 13a-e für ansteigende Übersättigungsverhältnisse gezeigt ist. Die Clusterverteilung kann durch die auftretende

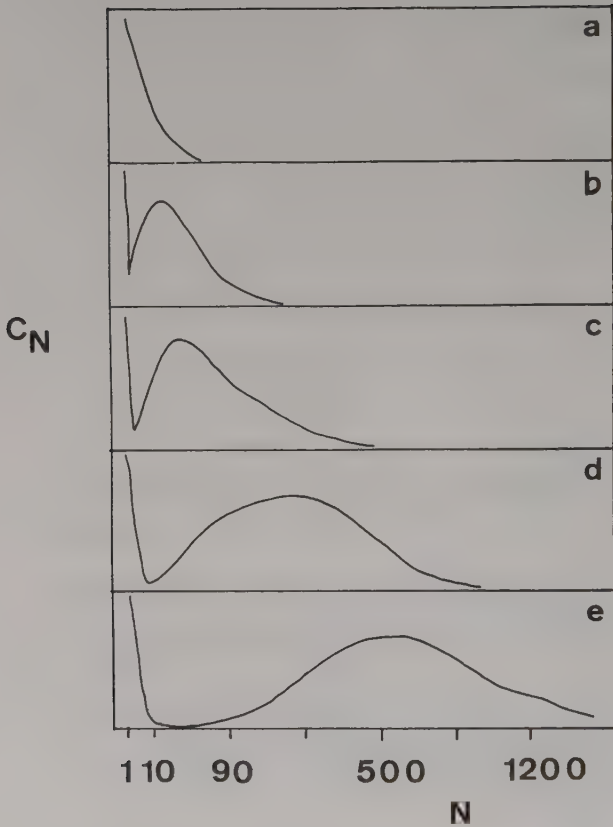


Abb. 13. Clusterverteilung im Molekularstrahl unter der Annahme von auftretenden Koagulationen bei verschiedenen Einlaßdrucken: von a bis e zunehmender $p_o^{87)}$

mittlere Clustergröße $\bar{N}$ charakterisiert werden⁸³⁾. Nach dem Skalierungsgesetz von HAGENA⁸³⁾ ist im Falle von CO_2 -Überschallstrahlen für $p_o d^{0,6} = \text{const}$ eine konstante mittlere Clustergröße $\bar{N}$ zu erwarten, wobei d der kleinste Düsendurchmesser ist. Abb. 14 zeigt experimentelle Ergebnisse für $\bar{N}$ als Funktion des Einlaßdruckes^{55), 83), 88)}, die mit Glg.(12)

auf die hier vorliegenden experimentellen Bedingungen umgerechnet wurden ($T_0 = 300$ K, $d = 0,3$ mm, konv. Düse).

Die Abb. 14 zugrundegelegten experimentellen Ergebnisse wurden durch massenspektrometrische Untersuchungen von FALTER et. al.⁵⁵⁾ und HAGENA und OBERT⁸³⁾ sowie durch Elektronenbeugungsexperimente von TORCHET et. al.⁸⁸⁾ erzielt. Bemerkenwerterweise stimmen die Ergebnisse aus massenspektrometrischen Experimenten^{55), 83)} mit denen für neutrale Cluster⁸⁸⁾ überein. Die aus den experimentellen Resultaten in Abb. 14 erhaltene Gerade wurde zu niedrigeren Drücken extrapoliert. Sie ermöglicht eine Abschätzung der unter den angewandten Einlaßdrücken erhaltenen mittleren neutralen Clustergrößen.

4.1.3 Diskussion

Die starke Elektronenenergieabhängigkeit der normierten Clusterionenintensitäten (Abb. 10, 11, Tab. 2) kann durch eine clustergrößenabhängige Variation der Ionisationsquerschnitte und durch energieabhängige Folgereaktionen verursacht werden. FALTER et. al.⁵⁵⁾ haben gezeigt, daß die Ionisationsquerschnitte von CO_2 -Clustern zwar von der Elektronenenergie abhängen, daß aber die Änderung der Ionisationsquerschnitte mit der Elektronenenergie nahezu unabhängig von der Clustergröße ist. Man kann daher annehmen, daß die Einflüsse der Elektronenenergie auf die normierten Clusterionenintensitäten nicht auf veränderte Ionisationsquerschnitte zurückzuführen sind.

Folglich werden sie durch Dissoziationsreaktionen, deren Geschwindigkeit von der inneren Energie der Clusterionen nach

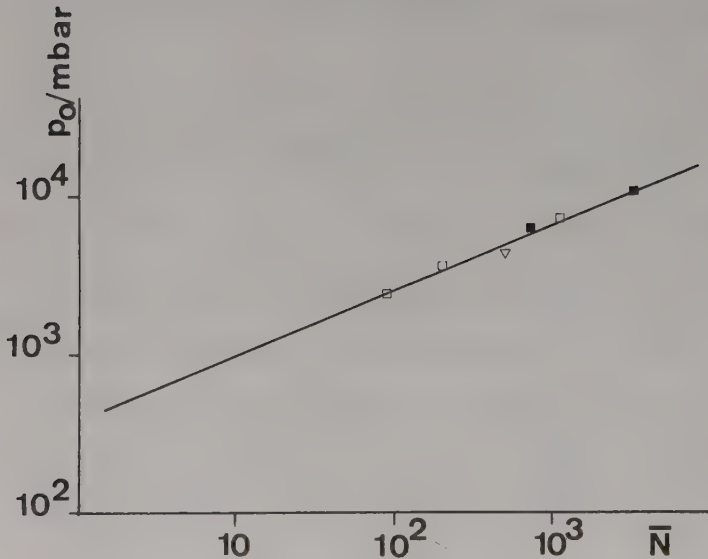


Abb. 14. Mittlere Clustergröße $\bar{N}$ als Funktion des Einlaßdruckes p_0 nach dem Skalierungsgesetz von HAGENA. Experimentelle Ergebnisse aus: ■ FALTER et. al.⁵⁵⁾, □ HAGENA und OBERT⁸³⁾, ▽ TORCHET et. al.⁸⁸⁾

dem Elektronenstoß abhängen, verursacht. Das "tailing" der Kurven in Abb. 10, insbesondere bei $E_{e1}=94,5$ eV, und das Auftreten von Intensitätsmaxima bei bestimmten Einlaßdrücken lassen auf eine Verschiebung der Clusterverteilung zu größeren Clustern bei erhöhtem Einlaßdruck schließen, wie zu erwarten. Der starke Einfluß der Elektronenenergie auf die Signalintensitäten zeigt, daß offensichtlich die Verteilung der Clusterionen im Massenspektrum durch im Anschluß an die Ionisation ablaufende Dissoziationsreaktionen mitbestimmt wird.

Die Geschwindigkeit solcher Verdampfungsreaktionen sollte mit ansteigender Elektronenenergie zunehmen. Daneben sollte der Anteil von Verdampfungsprodukten an der Peakhöhe eines bestimmten Clusterions mit zunehmender Konzentration größerer Muttercluster zunehmen. Aus Abb. 14 geht hervor, daß bei Einlaßdrücken $p_0 \leq 1,0$ bar die mittlere Clustergröße $\bar{N}$ im Bereich von Mikroclustern ($N < 10$) liegt. Infolgedessen ist der Einfluß der Elektronenenergie in diesem Druckbereich gering (s. Abb. 10, 11). Mit steigendem p_0 wächst der Einfluß der Elektronenenergie. Dies ist auf die bei höheren Einlaßdrücken größere Anzahl schwererer Cluster im neutralen Strahl zurückzuführen. Abb. 10 zeigt, daß der Einlaßdruck p_0^* maximaler Clusterionenintensität mit zunehmender Elektronenenergie um einige zehntel Bar zu höheren Drücken verschoben wird. Die Verschiebung von p_0^* zu größeren Werten entspricht einer Verschiebung von $\bar{N}$ zu größeren Clustern. Mit zunehmender E_{el} tritt also das Intensitätsmaximum eines bestimmten Clusterions bei Einlaßdrücken auf, die immer größeren $\bar{N}$ entsprechen. Tab. 3 faßt diese Ergebnisse zusammen.

Wegen der Ungenauigkeit der Abschätzung der mittleren Clustergröße ist bei der Interpretation der in Tab. 3 gezeigten Ergebnisse vorsichtig zu verfahren.

Dennoch ist zu erkennen, daß bei kleinen Elektronenenergien ($E_{el} = 29,5$ eV) das Intensitätsmaximum eines bestimmten Clusterions bei einem Einlaßdruck auftritt, bei dem die entsprechende mittlere Clustergröße nur um etwa eine oder zwei CO_2 -Einheiten größer als das untersuchte Clusterion ist.

Bei einer mittleren Elektronenenergie von 44,5 eV beträgt diese Differenz bereits drei bis vier CO₂-Moleküle.

Bei großen Elektronenenergien ($E_{el}=94,5$ eV) ist $\bar{N}$ um etwa fünf bis zehn Monomere größer als die untersuchten Clusterionen.

Tab. 3. Einlaßdrucke p_O^* maximaler Clusterionenintensität und entsprechende mittlere neutrale Clustergröße $\bar{N}$ (abgeschätzt aus Abb. 14) für (CO₂)_N⁺-Clusterionen bei verschiedenen Elektronenenergien.

N	29,5 eV		44,5 eV		94,5 eV	
	p_O^*/bar	$\bar{N}$	p_O^*/bar	$\bar{N}$	p_O^*/bar	$\bar{N}$
2	0,6	3	0,7	5	0,8	6-7
3	0,7	5	0,8	6-7	1,0	11
4	0,7	5	0,8	6-7	1,0	11
5	0,8	6-7	0,9	9	1,1	14
6	0,8	6-7	0,9	9	1,1	14
7	≈0,85	7-9	1,0	11	1,2	17
8	≈0,85	7-9	1,0	11	≈1,25	17-20

Aus diesen Betrachtungen ist zu schließen, daß der größte Teil der massenspektrometrisch nachgewiesenen Clusterionen durch Verlust einiger CO₂-Einheiten aus größeren Clustern gebildet wird. Die Zahl der nach der Ionisation abgespaltenen Moleküle hängt wie erwartet von der Elektronenenergie ab.

Andererseits ist die Zahl der Verdampfungsschritte angesichts der, verglichen mit der Bindungsenergie im Cluster, hohen Anregungsenergie recht klein. Die bei Elektronenstoß-

ionisation üblichen Anregungsenergien liegen zwischen 0-10 eV, oft mit einem Maximum bei ca. 3-5 eV⁸⁹⁾.

Die Zahl der Reaktionsschritte mit CO₂-Verlust kann durch die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit zwischen Ionisation und Nachweis begrenzt sein. Diese Zeit liegt bei den durchgeführten Experimenten im Bereich von 10⁻⁶ bis 10⁻⁵ s. Die Halbwertszeiten der betrachteten Verdampfungsreaktionen sollten daher wenigstens zu einem Teil im μ s-Zeitfenster liegen.

Clusterionenzerfälle mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wurden bereits durch die Auffindung metastabiler Clusterionen im doppelfokussierenden Massenspektrometer nachgewiesen (s. Einleitung)^{27),28),57)}. Auch theoretisch wurden ähnliche Reaktionsraten vorausgesagt. Für Edelgascluster R_N wurden unter der Voraussetzung, daß nach der Ionisation keine stabilen Dimerionen R₂⁺ innerhalb des Clusters entstehen, Lebensdauern von etwa 10⁻⁵ s berechnet⁹⁰⁾. Andererseits wurden im Falle der Dimerionenbildung wegen der großen Exothermizität sehr viel kürzere Halbwertszeiten abgeschätzt⁹⁰⁾.

Neben der Begrenzung der Anzahl der Verdampfungsschritte durch die Reaktionszeit kann das Ausmaß der Dissoziationsreaktionen auch durch die Freisetzung kinetischer Energie während der Verdampfung begrenzt werden^{91),92)}: Durch Freiwerden kinetischer Energie kann ein "Abkühlen" des Clusterions, d. h. der Verlust der für weitere Zerfälle benötigten Exzeßenergie und damit eine Stabilisierung des Clusterions erfolgen^{91),92)}.

Im Gegensatz zu den hier erhaltenen Ergebnissen konnten BUCK und MEYER^{93),94)} für Ar_2^+ und Ar_3^+ keine starke Abhängigkeit der Verdampfungsreaktionen von der Elektronenenergie beobachten. Unter der Annahme, daß die innere Energieverteilung der angeregten Molekülionen in den Clustern im untersuchten Elektronenenergiebereich von 30 eV bis 100 eV konstant ist⁸⁹⁾, kann für diese Diskrepanz nur eine Erklärung angegeben werden: In das Cluster eindringende Elektronen können Schwingungen von CO_2 -Molekülen anregen, bevor eines der Moleküle ionisiert wird. Die dann vorhandene Schwingungsenergie kann über V→T- und V→V+T Energietransferprozesse auf das Restcluster übertragen werden. Dies führt zur Schwingungs-Prädissoziation, also zur Verdampfung des Clusterions. Ein solcher Mechanismus ist bei atomaren Clustern ausgeschlossen. CO_2 -Moleküle können im Energiebereich unterhalb des Ionisationspotentials angeregt werden⁹⁵⁾. Dies kann durch Elektronenstoß durch Elektronen mit kinetischen Energie bis zu 500 eV erfolgen⁹⁵⁾. Solche Anregungsprozesse treten mit Energien zwischen 8,41 und 12,45 eV mit besonders großen Stoßquerschnitten auf (Ionisationspotential von CO_2 : 13,77 eV)⁹⁵⁾. Wegen der hohen Moleküldichte in Clustern, die wahrscheinlich der in festem CO_2 vergleichbar ist⁹⁶⁾, ist ein solcher Anregungsvorgang sehr wahrscheinlich. Auch sollte man die Möglichkeit der Mehrfachionisation mit nachfolgender Coulombexplosion berücksichtigen⁹⁷⁾⁻¹⁰¹⁾, die ebenfalls zu kleineren Clustern führt.

4.2 Fragmentierung der CO_2 -Cluster^{81), 102), 103)}

4.2.1 Fragmentionen

Abb. 15 zeigt ein Massenspektrum von CO_2 -Clustern, das bei einem Einlaßdruck von $p_0 = 1,0$ bar und einer Elektronenenergie von 70 eV erhalten wurde.

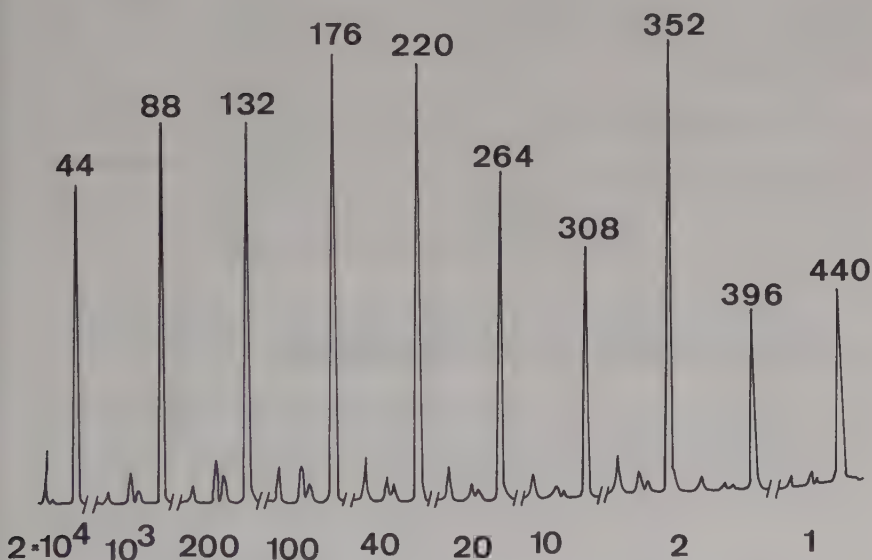
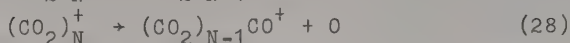
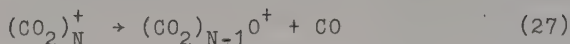


Abb. 15. Massenspektrum von CO_2 -Clustern
 $p_0 = 1,0$ bar, $E_{el} = 70$ eV
 Die Zahlen an der Abszisse geben die Faktoren an,
 mit denen die Peakintensitäten im jeweiligen
 Massenbereich multipliziert werden müssen.

Es zeigt Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ ($N \leq 10$). Die Signale haben relativ große Intensitäten. Daneben treten kleinere Peaks auf, die Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n \text{CO}^+$, $(\text{CO}_2)_n \text{O}^+$ und $(\text{CO}_2)_n \text{O}_2^+$ zugeordnet

werden ($1 \leq n \leq 9$). Die Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n \text{O}^+$ und $(\text{CO}_2)_n \text{CO}^+$ entsprechen den Fragmentionen O^+ und CO^+ des monomeren CO_2 -Moleküls im Massenspektrum und entstehen durch die Reaktionen



wobei ein zusätzlicher Verlust von Monomereinheiten nicht berücksichtigt ist.

Die den Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n \text{O}_2^+$ entsprechenden O_2^+ -Ionen sind im Massenspektrum des monomeren Kohlendioxids nicht nachzuweisen^{104), 105)}. Ihre Entstehung kann nach Messung der Auftrittspotentiale der Fragmentionen erklärt werden.

4.2.2 Auftrittspotentiale der Fragmentionen

Auftrittspotentiale der Fragmentionen kleinerer CO_2 -Cluster konnten durch die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Methode bestimmt werden. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse.

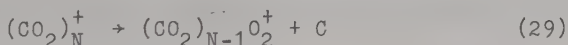
Mit Ausnahme des Ions $\text{CO}_2 \text{CO}^+$ ¹⁹⁾ konnten die Auftrittspotentiale der Clusterfragmente erstmals gemessen werden. Der Wert für $\text{CO}_2 \text{CO}^+$ stimmt mit dem von STEPHAN et. al.¹⁹⁾ gefundenen Ergebnis ($19,1 \pm 0,5$ eV) sehr gut überein. Die Auftrittspotentiale von $\text{CO}_2 \text{CO}^+$ ($19,1 \pm 0,4$ eV) und $\text{CO}_2 \text{O}^+$ ($19,8 \pm 0,4$ eV) unterscheiden sich nicht signifikant von denen ihrer monomeren Gegenstücke CO^+ ($19,5$ eV)⁵⁹⁾ und O^+ ($19,1$ eV)⁵⁹⁾ bei Bildung durch Elektronenstoßionisation von CO_2 .

Tab. 4. Auftrittspotentiale (AP) von Fragmentionen von CO_2 -Clustern

m/z	Ion	AP/eV
60	$(\text{CO}_2)\text{O}^+$	19,8 $\pm$ 0,4
72	$(\text{CO}_2)\text{CO}^+$	19,1 $\pm$ 0,4
76	$(\text{CO}_2)\text{O}_2^+$	20,1 $\pm$ 0,4
104	$(\text{CO}_2)_2\text{O}^+$	21,6 $\pm$ 0,5
116	$(\text{CO}_2)_2\text{CO}^+$	21,5 $\pm$ 0,4
120	$(\text{CO}_2)_2\text{O}_2^+$	22,4 $\pm$ 0,6
148	$(\text{CO}_2)_3\text{O}^+$	21,7 $\pm$ 0,4
160	$(\text{CO}_2)_3\text{CO}^+$	21,6 $\pm$ 0,4
164	$(\text{CO}_2)_3\text{O}_2^+$	22,7 $\pm$ 0,4

4.2.3 Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n\text{O}_2^+$: Produkte von Intracuster-Ionen/Molekül-Reaktionen

Tab. 4 zeigt, daß die AP der Fragmentionen $(\text{CO}_2)_n\text{O}_2^+$ durchweg größer sind als die anderer Produktionen. Allerdings kann die Entstehung durch die Reaktion



ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Bildungsenthalpien von CO_2 (-4,08 eV), CO_2^+ (9,7 eV), O_2^+ (12,06 eV) und C (7,4 eV)⁵⁹⁾ erhält man für die Reaktionsenthalpie der Reaktion

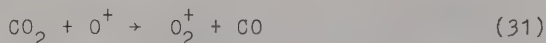


einen Wert von

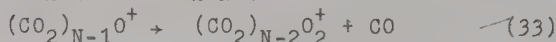
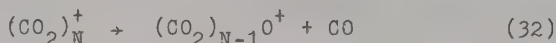
$$\Delta H = 23,5 \text{ eV.}$$

Da die Bindungsenergien im Cluster klein sind, kann man ähnlich hohe Reaktionsenthalpien auch in den Clustern annehmen, so daß die Auftrittspotentiale größer als 23,5 eV wären. Die gemessenen AP-Werte sind auch bei vorsichtiger Beurteilung der Meßfehler signifikant kleiner.

$(\text{CO}_2)_n \text{O}_2^+$ -Ionen werden mit größter Wahrscheinlichkeit durch eine Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktion gebildet. Nackte O^+ -Ionen reagieren mit CO_2 in folgender Reaktion:



Aus ICR-¹⁰⁸⁾ und Flowing-Afterglow-Untersuchungen¹⁵³⁾ ist die Reaktion (31) als sehr schnell ($k=1,12 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und stark exotherm ($\Delta H=-1,2 \text{ eV}$) bekannt. Somit kann folgende Reaktionsfolge zur Bildung der Produktionen führen:



Der von uns bereits in der Literatur beschriebene Reaktionsweg⁸¹⁾ wurde später auch durch andere Autoren bestätigt¹⁰⁶⁾.

4.3 Bildung der Fragmentionen - RRKM-Betrachtungen

4.3.1 Statistische oder nicht-statistische Energieverteilung?

Die Beobachtung von Fragmentionen, die durch Spaltung kovalenter Bindungen von mehratomigen Molekülen in Clusterionen entstehen, ist sehr überraschend^{18),81),81),82),109),110)}.

Die Energie, die zur Spaltung einer kovalenten Bindung benötigt wird, ist um etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die zwischenmolekularen Kräfte und würde daher ausreichen, das gesamte Cluster zu verdampfen.

Fragmentierungen von Molekülonen von Aceton und Ethern an Argonclustern^{18),109)-113)}, von SO_2^+ in Assoziation mit 1,3-Butadien¹¹⁴⁾ sind ebenfalls Beispiele nicht-statistischer Energieverteilung in Clustern nach der Ionisation.

Dies wird damit erklärt, daß bei dem Ionisationsprozeß ein Molekül im Cluster die Ladung und die Anregungsenergie erhält. Offenbar erfolgt der Energietransfer vom angeregten Molekülon zum Restcluster dann langsamer als die kovalente Bindungsspaltung im Molekülon. Andernfalls sollten keine Fragmentionen beobachtet werden können, und die Cluster mit höherer Anregungsenergie müssten schnell verdampfen.

Um die Frage der statistischen oder nicht-statistischen Energieverteilung näher zu untersuchen, werden einfache RRKM-Rechnungen für den Zerfall von CO_2 -Clustern unter Berücksichtigung konkurrierender Zerfallswege durchgeführt.

4.3.2 RRKM-Rechnungen

4.3.2.1 Methode

Die RRKM(Rice-Ramsperger-Kassel-Markus)-Theorie, auch QET (Quasi-Equilibrium-Theory), behandelt den unimolekularen Zerfall angeregter neutraler oder ionischer Moleküle unter folgenden Annahmen¹¹⁵⁾⁻¹¹⁸⁾:

1. Auf einer multidimensionalen Potentialfläche gibt es eine Fläche, die Produkte und Edukte einer Reaktion trennt. Die Zustände auf dieser Fläche sind die Übergangszustände (TS). Das System kann diese Fläche der TS nur einmal kreuzen.
2. Die Dissoziation eines Moleküls ist langsam verglichen mit dem Prozeß der Anregung und Ionisation.
3. Die Dissoziation eines Moleküls ist langsam verglichen mit der vollständigen Verteilung der Anregungsenergie über alle Freiheitsgrade.
4. Alle Mikrozustände, die durch Verteilung einer bestimmten Anregungsenergie im Molekül realisierbar sind, besitzen die gleiche a-priori Wahrscheinlichkeit.

Mit diesen Annahmen erhält man einen Ausdruck für die energieabhängige Zerfallsgeschwindigkeit $k(E)$ ¹¹⁵⁾⁻¹¹⁸⁾:

$$k(E) = \sigma \cdot \frac{G^{\dagger}(E - \epsilon_0)}{h \cdot \rho(E)} \quad (34)$$

wobei E die Gesamtenergie, ϵ_0 die Aktivierungsenergie für die Reaktion, σ ein Symmetriefaktor, d.h. die Zahl der zum gleichen

Produkt führenden Reaktionswege, $G^+(E-\epsilon_0)$ die Gesamtzahl der Schwingungs- und Rotationszustände des Übergangszustandes im Energieintervall $E-\epsilon_0$ und $\rho(E)$ die Zahl der Schwingungs- und Rotationszustände pro Einheitsenergie im Reaktanden sind.

Das Problem für die Berechnung von $k(E)$ ist $G^+(E-\epsilon_0)$ und $\rho(E)$ zu erhalten. Für die hier durchgeführten Rechnungen wurde eine semiklassische Näherung von WHITTEN und RABINOVITCH¹¹⁹⁾ verwendet, die breite Anwendung gefunden hat und gute Ergebnisse erzielt^{116), 117)}.

Hiernach sind $G^+(E-\epsilon_0)$ und $\rho(E)$ gegeben durch:

$$G^+(E-\epsilon_0) = \frac{(E_v - \epsilon_0 + a^+ \cdot E_z^+)^{s^+}}{(s^+)! \cdot \prod_i (h\nu_i^+)} \quad (35)$$

$$\rho(E) = \frac{(E_v + a \cdot E_z)^{s-1}}{(s-1)! \cdot \prod_i (h\nu_i)} \quad (36)$$

Da $s^+ = s-1$ führt dies mit Gleichung(34) auf

$$k(E) = \sigma \frac{h \cdot \prod_i \nu_i \cdot (E_v - \epsilon_0 + a^+ \cdot E_z^+)^{s-1}}{\prod_i \nu_i^+ \cdot (E_v + a \cdot E_z)^{s-1}} \quad (37)$$

Hierbei ist E_v die Energie des Systems unter Vernachlässigung der Rotationszustände. E_z ist eine quantenmechanische Nullpunktsenergie (deshalb semiklassische Näherung), die zu einem Bruchteil a in die Rechnung eingeht. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade wird mit s bezeichnet. Das Kreuz $+$ indiziert Eigenschaften des Übergangszustandes. ν_i sind Schwingungsfrequenzen ($1 \leq i \leq s$).

Der Faktor a , mit dem die Nullpunktsenergie E_z multipliziert wird, ist

$$a = 1 - \beta \cdot w(E') \quad (38)$$

Dabei ist β ein Maß für die Frequenzdispersion im Molekül oder Übergangszustand:

$$\beta = \frac{s-1}{s} \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2} \quad (39)$$

wobei die spitzen Klammern Mittelwertbildungen anzeigen.

Die Größe E' ist gegeben durch:

$$E' = E_v / E_z \quad (40)$$

mit

$$E_z = 0,5 \cdot \sum_i (h\nu_i) \quad (41)$$

Der Ausdruck $w(E')$ wurde empirisch erhalten¹¹⁹⁾ und läßt sich berechnen durch

$$w(E') = (5,00 \cdot E' + 2,73 \cdot E'^{0,5} + 3,51)^{-1} \quad (42a)$$

für $0,1 < E' < 1,0$

und

$$w(E') = \exp(-2,4191 \cdot E'^{0,25}) \quad (42b)$$

für $1,0 < E' < 8,0$

Alle Variablen E_z , β , E' , $w(E)$, s und a müssen sowohl für den Übergangszustand als auch für den Reaktanden berechnet werden.

Dabei ergibt sich das Problem, daß sowohl die Schwingungsfrequenzen im Übergangszustand als auch die Frequenzen intermolekularer Schwingungen unbekannt sind. Man muß hier plausible Abschätzungen machen.

Die folgenden Abschätzungen werden bei den Rechnungen verwendet.

1. Für den Zerfall von CO_2^+ in CO und O^+ oder in CO^+ und O soll die antisymmetrische Valenzschwingung ν_{as} des CO_2^+ als Reaktionskoordinate verwendet werden.
2. Die symmetrische Valenzschwingung des Übergangszustandes ν_{s}^+ besitzt die Frequenz des Reaktionsproduktes CO bzw. CO^+ .
3. Die Frequenz der entarteten Deformationsschwingungen ν_{δ} des Moleküliions wird mit 0,5 multipliziert, um die entsprechende Frequenz ν_{δ}^+ im Übergangszustand zu erhalten¹¹⁸⁾.
4. Die vier intermolekularen Schwingungen des $(\text{CO}_2)_2^+$ -Ions $\nu_{\text{int}}^{\text{d}}$ werden mit 100 cm^{-1} angesetzt, dem Mittelwert der von BOWERS et. al.¹²⁰⁾ erhaltenen Frequenz aus Entropie- und Enthalpie-Messungen. Für die übrigen intermolekularen Schwingungen in größeren Clusterionen wird wegen der verringerten Bindungsenergie ($N=2$: 0,51 eV, $N>2$: 0,13 eV)²¹⁾ einheitlich $\nu_{\text{int}}=50 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

Tab. 5 enthält alle verwendeten Schwingungsfrequenzen und Aktivierungsenergien nebst Quellenhinweisen.

Tab. 5. Für RRKM-Rechnungen verwendete Schwingungsfrequenzen und Aktivierungsenergien

	ν oder ϵ_0	Lit.
<u>CO_2^+</u>		
ν_s	1280 cm^{-1}	121), 122)
$\nu_0(2)$	498 cm^{-1}	121), 122)
ν_{as}	1469 cm^{-1}	123)
<u>CO_2</u>		
ν_s	1388 cm^{-1}	121)
$\nu_0(2)$	667 cm^{-1}	121)
ν_{as}	2349 cm^{-1}	121)
<u>$\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{CO}$</u>		
ϵ_0	5,33 eV	59)
ν_s^+	2169 cm^{-1}	124)
$\nu_0^+(2)$	249 cm^{-1}	122), 118)
<u>$\text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O}$</u>		
ϵ_0	5,73 eV	59)
ν_s^+	2214 cm^{-1}	124)
<u>$(\text{CO}_2)_N^+$</u>		
$\nu_{\text{int}}^d(4)$	100 cm^{-1}	120)
$\nu_{\text{int}}(5N-10)$	50 cm^{-1}	
<u>$(\text{CO}_2)_N^+ \rightarrow (\text{CO}_2)_{N-1}^+$</u>		
$\epsilon_0: N=2$	0,51 eV	21)
$N>2$	0,13 eV	21)

Vereinfachend wurde angenommen, daß die Schwingungsfrequenzen des CO_2^+ -Molekülions und der CO_2 -Moleküle im Cluster gleich den Frequenzen in den isolierten Spezies sind und sich durch die Wechselwirkungen im Cluster nicht ändern. Ein weiteres Problem ist die nicht bekannte Energieverteilung der erzeugten Molekülionen. So mußten Geschwindigkeitskonstanten für willkürlich gewählte Anregungsenergien berechnet werden. Dabei wurden Energien zwischen der jeweiligen Aktivierungsenergie und sehr hohen Anregungsenergien von 10 eV gewählt.

4.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 6-8 fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Es werden die beiden Fragmentierungsreaktionen und die Verdampfungsreaktion unter der Annahme vollständiger, statistischer Energieverteilung im Cluster bei verschiedenen Energien und Clustergrößen betrachtet. Konstanten $k(E) < 1$ wurden $k(E) = 0$ gesetzt.

Aus den gezeigten Ergebnissen folgt, daß die Bildung von Fragmenten nicht unter Annahme einer statistischen Energieverteilung im Clusterion erklärt werden kann. Selbst beim kleinsten Clusterion $(\text{CO}_2)_2^+$ und sehr hohen Anregungsenergien (10 eV) ist die Fragmentierungsgeschwindigkeitskonstante $k_f(E)$ um ungefähr zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Verdampfungsrate $k_v(E)$. Im Bereich mittlerer Energie (6,0-6,5 eV) erfolgt die kovalente Bindungsspaltung um mindestens fünf Zehnerpotenzen langsamer als der konkurrierende Verlust eines CO_2 -Moleküls.

Tab. 6. Unter RRKM-Annahmen berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_f^1(E)$ für die Reaktion $(CO_2)_N^+ \rightarrow (CO_2)_{N-1}O^+$

E/eV	N	1	2	3	4	5	6	10
5,33		$2,12 \cdot 10^9$	$1,38 \cdot 10^0$	0	0	0	0	0
5,50		$3,48 \cdot 10^{10}$	$4,30 \cdot 10^2$	0	0	0	0	0
6,00		$4,88 \cdot 10^{11}$	$5,98 \cdot 10^5$	0	0	0	0	0
6,50		$1,61 \cdot 10^{12}$	$1,94 \cdot 10^7$	$2,52 \cdot 10^2$	0	0	0	0
7,00		$3,40 \cdot 10^{12}$	$1,87 \cdot 10^8$	$9,92 \cdot 10^3$	$1,22 \cdot 10^0$	0	0	0
7,50		$5,72 \cdot 10^{12}$	$9,68 \cdot 10^8$	$1,35 \cdot 10^5$	$4,42 \cdot 10^1$	0	0	0
8,00		$8,50 \cdot 10^{12}$	$3,42 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^6$	$7,20 \cdot 10^2$	0	0	0
8,50		$1,16 \cdot 10^{13}$	$9,38 \cdot 10^9$	$5,80 \cdot 10^6$	$6,84 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^1$	0	0
10,00		$2,20 \cdot 10^{13}$	$8,04 \cdot 10^{10}$	$2,04 \cdot 10^8$	$7,46 \cdot 10^5$	$4,48 \cdot 10^3$	$3,08 \cdot 10^1$	0

Tab. 7. Unter RRKM-Annahmen berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_f^2(E)$ für die Reaktion $(CO_2)_N^+ \rightarrow (CO_2)_{N-1}CO^+ + O$

E/eV	1	2	3	4	5	6	10
5,73	$1,75 \cdot 10^9$	0	0	0	0	0	0
6,00	$6,36 \cdot 10^{10}$	$1,90 \cdot 10^3$	0	0	0	0	0
6,50	$5,40 \cdot 10^{11}$	$7,36 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^0$	0	0	0	0
7,00	$1,59 \cdot 10^{11}$	$1,79 \cdot 10^6$	$2,06 \cdot 10^2$	0	0	0	0
7,50	$3,20 \cdot 10^{12}$	$1,53 \cdot 10^8$	$6,26 \cdot 10^3$	0	0	0	0
8,00	$5,30 \cdot 10^{12}$	$7,46 \cdot 10^8$	$8,44 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^1$	0	0	0
8,50	$7,76 \cdot 10^{12}$	$2,56 \cdot 10^9$	$6,48 \cdot 10^5$	$3,40 \cdot 10^2$	0	0	0
10,00	$1,66 \cdot 10^{13}$	$3,26 \cdot 10^{10}$	$4,34 \cdot 10^7$	$8,78 \cdot 10^4$	$3,04 \cdot 10^2$	0	0

Tab. 8. Unter RRKM-Annahmen berechnete Geschwindigkeitskonstanten $k_v(E)$ für die Reaktion $(CO_2)_N^+ \rightarrow (CO_2)_{N-1}^+ + CO_2$

E/eV	N	2	3	4	5	6	10
0,13		0	$3,94 \cdot 10^{10}$	$7,56 \cdot 10^{10}$	$5,16 \cdot 10^{10}$	$4,91 \cdot 10^{10}$	$4,83 \cdot 10^{10}$
0,51		$1,12 \cdot 10^8$					
5,50		$1,13 \cdot 10^{12}$	$1,97 \cdot 10^{12}$	$2,51 \cdot 10^{12}$	$2,88 \cdot 10^{12}$	$3,13 \cdot 10^{12}$	$3,39 \cdot 10^{12}$
6,00		$1,22 \cdot 10^{12}$	$2,04 \cdot 10^{12}$	$2,62 \cdot 10^{12}$	$3,04 \cdot 10^{12}$	$3,32 \cdot 10^{12}$	$3,72 \cdot 10^{12}$
6,50		$1,30 \cdot 10^{12}$	$2,08 \cdot 10^{12}$	$2,72 \cdot 10^{12}$	$3,17 \cdot 10^{12}$	$3,50 \cdot 10^{12}$	$4,01 \cdot 10^{12}$
7,50		$1,45 \cdot 10^{12}$	$2,28 \cdot 10^{12}$	$2,88 \cdot 10^{12}$	$3,41 \cdot 10^{12}$	$3,81 \cdot 10^{12}$	$4,57 \cdot 10^{12}$
8,50		$1,57 \cdot 10^{12}$	$2,26 \cdot 10^{12}$	$3,03 \cdot 10^{12}$	$3,61 \cdot 10^{12}$	$4,08 \cdot 10^{12}$	$5,07 \cdot 10^{12}$
10,00		$1,73 \cdot 10^{12}$	$2,34 \cdot 10^{12}$	$3,18 \cdot 10^{12}$	$3,86 \cdot 10^{12}$	$4,41 \cdot 10^{12}$	$5,72 \cdot 10^{12}$

Fragmentierungsreaktionen können also nicht mit Verdampfungsreaktionen konkurrieren, wenn die Anregungsenergie im Cluster statistisch verteilt wird. Ferner könnten bei statistischer Energieverteilung aber auch keine Clusterionen beobachtet werden, da schon geringe Anregungsenergien ausreichen, das Clusterion vollständig zu verdampfen.

Ein besseres Modell zur Erklärung der Fragmentierungsreaktionen ist das folgende:

Bei der Ionisation erhält ein Molekül im Cluster die Ladung und die Anregungsenergie. Die Energie verteilt sich nach den Regeln der QET statistisch im Molekülion, das als weitgehend isolierte Gruppe im Cluster verstanden werden kann. Die konkurrierenden Prozesse sind dann die Dissoziation von kovalenten Bindungen, deren Geschwindigkeiten berechnet wurden, und die sukzessive Aufnahme von Schwingungsenergie aus dem Molekülion durch das "Wärmebad" des Restclusters.

Dabei sollte der Energietransfer von kovalenten Schwingungsmoden in intermolekulare Freiheitsgrade wegen der niedrigen Aktivierungsenergie sehr schnell zur Abspaltung eines CO₂-Moleküls führen(s. Tab. 6-8). Die in Translationsenergie verwandelte Anregungsenergie (V+T-Prozeß) geht dabei dem Molekülion verloren und fehlt für Fragmentierungsreaktionen.

Die Beantwortung der Frage, ob eine Fragmentierungsreaktion ablaufen kann, hängt vom Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall und den Energietransfer ab. Die Energietransferprozesse in vdW-Molekülen wurden sowohl experimentell^{42),45),127)-131)} als auch

in theoretischen Arbeiten^{44),132)-135)} ausführlich untersucht. Dies hängt mit dem Problem der Schwingungsenergieübertragung in cryogenen Flüssigkeiten¹³⁶⁾⁻¹³⁸⁾ und in einer kalten Matrix^{139),140)} zusammen¹²⁶⁾.

Nach BESWICK und JORTNER¹³²⁾ gilt für die Geschwindigkeit eines prädissoziativen Energietransfers von intramolekularen auf intermolekulare Freiheitsgrade das sogenannte "energy-gap"-Gesetz. Bei der theoretischen Behandlung eines linearen vdW-Moleküls



erhält man für die Energieübertragungsrate folgende Proportionalität:

$$\Gamma \propto \alpha_{BC} \cdot \gamma \cdot (\hbar / (2\mu\omega))^{0,5} \cdot \exp\{-\pi (2\mu_{vdW}\epsilon)^{0,5} / (\hbar\alpha_{BC})\} \quad (43)$$

Γ ist die Geschwindigkeitskonstante, α_{BC} die inverse charakteristische Länge der vdW-Bindung, μ die reduzierte Masse des Oszillators A—B, μ_{vdW} die reduzierte Masse der beiden das vdW-Molekül bildenden zweiatomigen Moleküle, ϵ die bei der Dissoziation freiwerdende kinetische Energie, also die Energiedifferenz zwischen der intramolekularen Schwingung in A—B und der Dissoziationsenergie der vdW-Bindung und $\hbar$ das Planck'sche Wirkungsquantum, dividiert durch 2π . γ ist eine massenabhängige Konstante des vdW-Moleküls. Die Behandlung von Clustern anderer Symmetrien ist zum Teil erheblich schwieriger, läßt aber qualitativ ähnliche Ergebnisse erwarten¹³²⁾.

Gleichung(43) gilt für einen reinen V→T-Prozeß, also ohne Anregung der anderen vorhandenen intramolekularen Schwingung. Für einen V→V+T-Prozeß ändert sich der präexponentielle Faktor.

Ohne auf Details eingehen zu wollen, die von BESWICK und JORTNER¹³²⁾ eingehend beschrieben sind, besteht die Kernaussage von Gleichung(43) darin, daß die Geschwindigkeitskonstante Γ exponentiell mit $\epsilon^{1/2}$ abnimmt. D. h., daß mit zunehmender Energiedifferenz zwischen der intramolekularen und der intermolekularen Schwingung der Energieübertragungsvorgang langsamer wird. Demzufolge sind zwischen hochfrequenten, energiereichen kovalenten Schwingungsmoden und niederfrequenten intermolekularen Schwingungen langsame Energieübertragungsprozesse zu erwarten.

Theoretisch konnte tatsächlich für den V→T-Vorgang von CO auf NO in C-O--N-O eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $5,9 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, also eine praktisch unendlich lange Lebensdauer berechnet werden¹³²⁾. Dagegen erhielt man für einen V→V+T-Mechanismus im gleichen System eine Geschwindigkeitskonstante von $1,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ¹³²⁾. Auch dieser Wert ist aber noch unerwartet niedrig.

Experimentell wurden bei vdW-Molekülen Prädissoziationsraten von 10^9 - 10^{11} s^{-1} (42), (45), (141)-(143) und 10^8 s^{-1} (144), (145) in Abhängigkeit vom untersuchten System gefunden. Für die Relaxation von schwingungsangeregtem HCl in einer Edelgasmatrix wurden Geschwindigkeitskonstanten bis zu $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bestimmt¹⁴⁰⁾. Überraschend lange Relaxationszeiten angeregter

CO-Moleküle in Neon- oder Argon-Umgebung wurden mit $\tau \approx 4-8$ ms von DUBOST et.al.¹⁴⁶⁾ nachgewiesen. Über weitere extrem lange Lebensdauern berichtete BONDYBEY für Radikale wie OH, NH, OD und ND¹⁴⁷⁾⁻¹⁴⁹⁾. Sie liegen ebenfalls im ms-Bereich. Schließlich wurde für N₂ in Ar bei T < 30 K die Relaxationszeit einer Vibrationsmode innerhalb eines elektronisch angeregten Zustandes mit $\tau \approx 3$ s beobachtet¹⁵³⁾. Dies wurde mit der hohen Schwingungsfrequenz des Stickstoff-Moleküls und der damit verbundenen schwachen Kopplung der Oszillatoren begründet.

Aus dem oben gesagten geht hervor, daß der in Konkurrenz zur Fragmentierungsreaktion stehende Energietransferprozeß in ionisierten CO₂-Clustern durchaus langsam verlaufen kann. Die prädissoziative Relaxation einer intramolekularen Schwingung erfolge mit der Auswahlregel $\Delta v = 1$. Die energiereichste Schwingung eines CO₂⁺-Ions ist ν_{as} mit $\nu = 1469 \text{ cm}^{-1} = 0,18 \text{ eV}$ ¹²³⁾. In jedem Relaxationsschritt wird die Energie von 0,18 eV aus dem Molekülion abgezogen und zur Verdampfung einer CO₂-Einheit verbraucht. Daher könnten selbst bei annähernd gleichen Geschwindigkeitskonstanten für Prädissoziation und Fragmentierung einige Verdampfungsschritte erfolgen, ohne daß die zur Fragmentierung benötigte Energie dem Molekülion verlorengehe. Ein Ion mit einer Anregungsenergie von 6,5 eV könnte selbst nach etwa sieben Relaxationsschritten noch O⁺-Ionen bilden.

Aus diesen Überlegungen und mit Hilfe der in Tab. 6-8 gezeigten Rechenergebnissen kann geschlossen werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten für den Energietransfer maximal etwa 10^{10} s^{-1} , wahrscheinlich weniger, betragen können.

Da vermutlich die Energieübertragungsrate wegen der zunehmenden Anzahl von gekoppelten Oszillatoren mit der Clustergröße wächst, könnte der Anstieg der Auftrittspotentiale der Fragmentionen von $N=2$ zu $N=3$ um ≈ 2 eV (Tab. 4) mit einer kompetitiven Verschiebung⁸⁹⁾ erklärt werden.

Es sollte abschließend noch angemerkt werden, daß nach Gleichung(43) die Relaxationsrate auch von der Anharmonizität der vdW-Schwingung abhängt. Die Anharmonizität der , Schwingung ist gegeben durch¹⁵¹⁾:

$$X_e = \frac{h \cdot \nu}{4D_{BC}} \quad (44)$$

mit D_{BC} als Dissoziationsenergie der Bindung.

Die inverse charakteristische Länge α_{BC} ist¹³²⁾:

$$\alpha_{BC} = (2\mu_{vdW}/2D_{BC})^{1/2} \cdot 2\pi\nu \quad (45)$$

Damit ist

$$\alpha_{BC} = \frac{4\pi}{h} \cdot (2D_{BC})^{1/2} \cdot X_e \quad (46)$$

Somit steht X_e im präexponentiellen Faktor und im Nenner des negativen Exponenten in Gleichung(43). Eine zunehmende Anharmonizität der vdW-Schwingung erhöht also die Relaxationsrate.

4.4 Abhängigkeit der Fragmentionenintensität von der Clustergröße⁸¹⁾

4.4.1 Ergebnisse

Addiert man die Peakintensitäten der Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$, $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ und $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ eines formalen Vorläuferions $(\text{CO}_2)_N^+$, erhält man die Gesamtfragmentionenintensität C_F^N . Diese, auf die Peakintensität C_P^N des Clusterions $(\text{CO}_2)_N^+$ bezogen, ergibt die relative Fragmentionenintensität C_F^N/C_P^N (RFI). Abb. 16 zeigt die relative Fragmentionenintensität RFI bei $E_{el}=70$ eV und verschiedenen Einlaßdrucken als Funktion der Clustergröße N.

Auffallend ist das Minimum bei $N=2$ und das Maximum, das für Drucke bis 2,0 bar bei $N=4$, für $p_0=2,8$ bar bei $N=5$ liegt. Die erwartete Abnahme der RFI mit der Clustergröße aufgrund des mit zunehmenden N schnelleren Energietransfers vom angeregten Molekülion zum Restcluster (vergl. Abschnitt 4.3.2.2) erfolgt erst bei $N \geq 5$.

Genaueren Aufschluß über die Natur des Minimums und des Maximums erhält man bei Untersuchung des Verhaltens der verschiedenen Arten von Fragmentionen. Abb. 17 zeigt die bei $p_0=1,4$ bar und $E_{el}=70$ eV erhaltenen RFI von $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$, sowie $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ und $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ als Funktion der Clustergröße. Die Intensität des nackten O_2^+ -Ions als Produkt der Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktion von CO_2O^+ (s. Abschnitt 4.2.3) kann wegen zu starker Hintergrundsignale in diesem Bereich nicht gemessen werden.

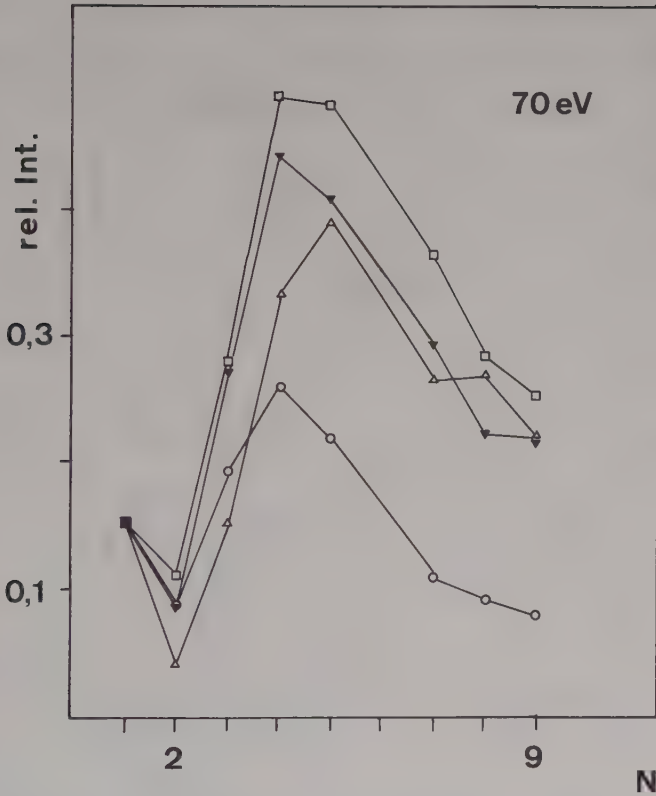


Abb. 16. Relative Fragmentationenintensität gegen die Clustergröße N bei $E_{el}=70$ eV und verschiedenen Einlaßdrucken: ○ 0,8 bar, ▼ 1,4 bar, □ 2,0 bar, △ 2,8 bar

Aus Abb. 17 ist zu erkennen, daß das Minimum bei $N=2$ auf die geringe Intensität des Ions $(CO_2)O^+$ (und selbstverständlich auf das Fehlen des Ions O_2^+) zurückzuführen ist.

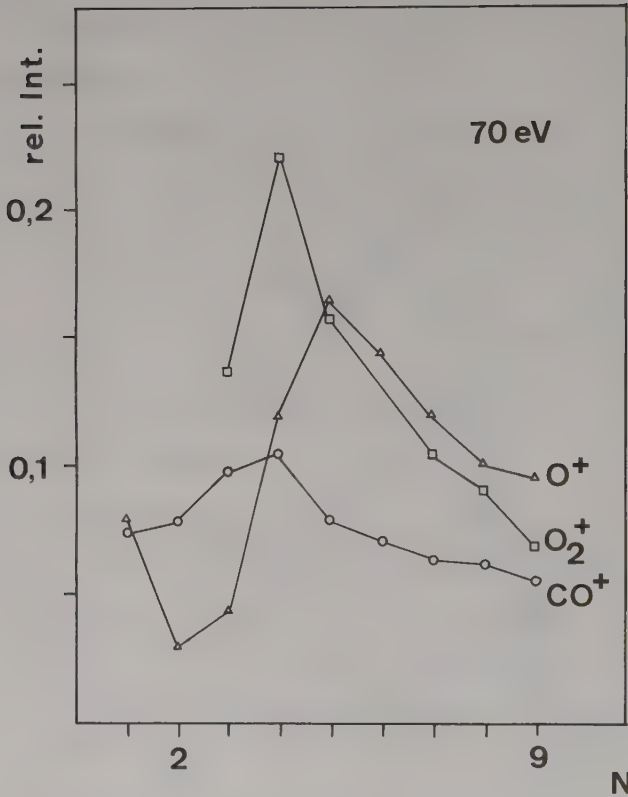


Abb. 17. Relative Intensitäten der Fragmentionen $(CO_2)_{N-1}O^+$ (O^+), $(CO_2)_{N-1}CO^+$ (CO^+) und $(CO_2)_{N-2}O_2^+$ (O_2^+) gegen die Clustergröße N bei $E_{e1}=70$ eV und $p_0=1,4$ bar

Das Maximum bei N=4 und N=5 wird im wesentlichen durch die Ionen $(CO_2)_{N-2}O_2^+$ und $(CO_2)_{N-1}O^+$ verursacht, wogegen die Intensität der Ionen $(CO_2)_{N-1}CO^+$ ein bezüglich der Clustergröße indifferentes Verhalten zeigen. Interessante Vergleiche zu den in Abb. 16 und 17 gezeigten Resultaten ermöglicht die Messung der RFI in Abhängigkeit von der Clustergröße bei anderen

Elektronenenergien. In Abb. 18 und 19 sind die relativen Gesamtfragmentationenintensitäten (Abb. 18) und die relativen Intensitäten der einzelnen Fragmentionen (Abb. 19) bei einer Elektronenenergie von 44,5 eV gezeigt. Entsprechende Ergebnisse bei 94,5 eV enthalten Abb. 20 und 21.

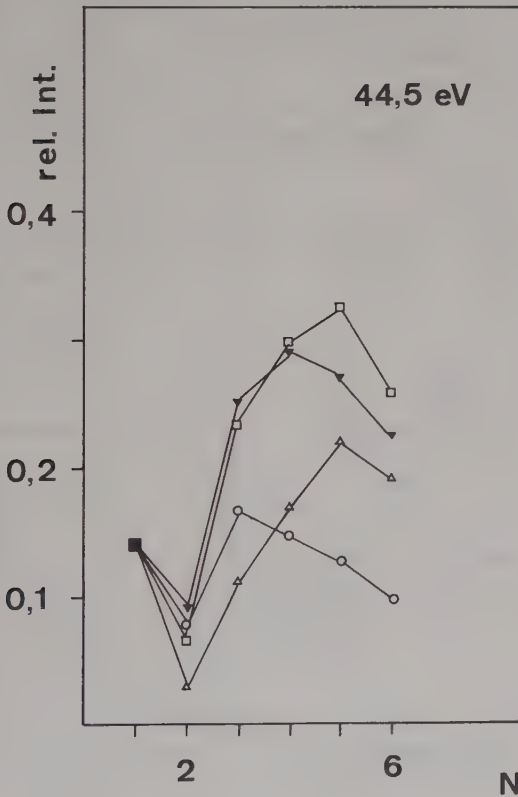


Abb. 18. wie Abb. 16, bei $E_{el}=44,5$ eV

Wegen der bei Variation der Elektronenenergie geänderten Elektronenemission und der dadurch bedingten Intensitätsver-

verluste konnten nur Fragmentionen bis $N=6$ untersucht werden. Bemerkenswerterweise verschiebt sich das in Abb. 16 beobachtete Maximum der RFI bei Erniedrigung der Elektronenenergie auf 44,5 eV von $N=4$ zu $N=5$ (ausgenommen bei niedrigem p_0) (Abb. 18). Bei Erhöhung von E_{el} auf 94,5 eV verlagert sich das Maximum von $N=4$ zu $N=3$ (Abb. 20).

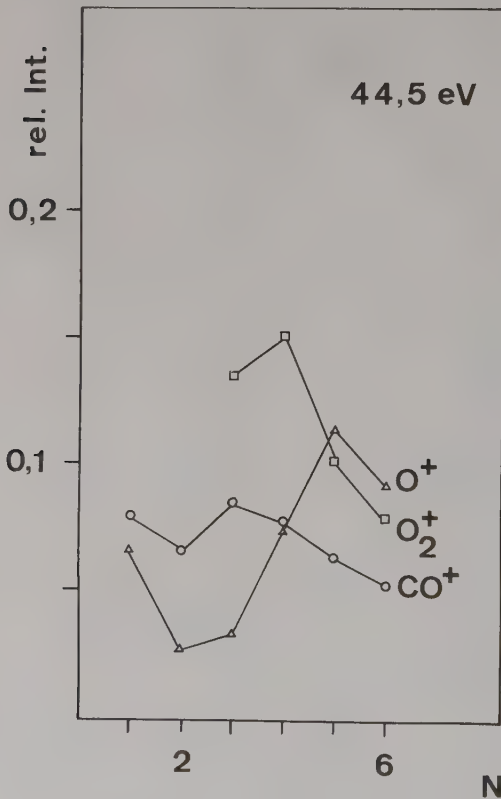


Abb. 19. wie Abb. 17, bei $E_{el}=44,5$ eV

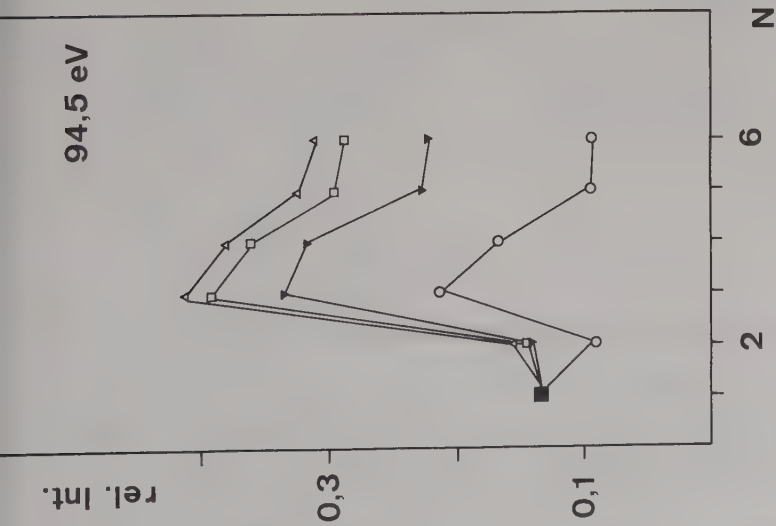


Abb. 20. wie Abb. 16, $E_{el}=94,5$ eV

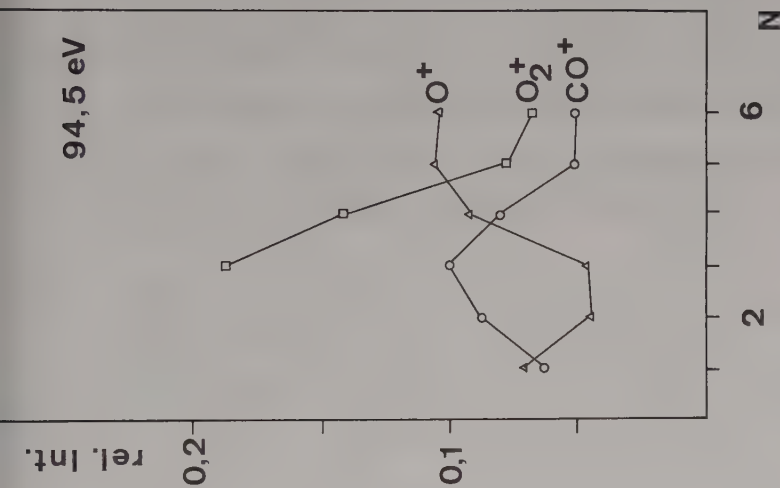


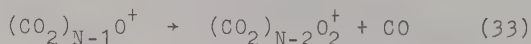
Abb. 21. wie Abb. 17, $E_{el}=94,5$ eV

Das ausgeprägte Minimum bei $N=2$ wird im Falle von $E_{e1}=94,5$ eV nur noch bei geringen Einlaßdrucken ($p_o=0,8$ bar) beobachtet (Abb. 20). Abb. 21 belegt, daß das Intensitätsmaximum bei $N=3$ für $E_{e1}=94,5$ eV (Abb. 20) hauptsächlich durch das Ion $CO_2O_2^+$ hervorgerufen wird. Auch die Serie $(CO_2)_{N-1}CO^+$ hat ihr schwach ausgeprägtes Maximum bei $N=3$, während die Ionen $(CO_2)_{N-1}O^+$ ihre maximale relative Intensität bei $N=5$ und 6 erreichen.

Während die Maxima der relativen Intensität für die Ionen $(CO_2)_{N-1}CO^+$ und $(CO_2)_{N-2}O_2^+$ durch Veränderung der E_{e1} verschoben werden, tritt die maximale RFI für die Ionen $(CO_2)_{N-1}O^+$ unabhängig von E_{e1} bei $N=5$ auf.

Die beobachteten Intensitätsmaxima der einzelnen Fragmentationen (Abb. 17,19,21) werden durch veränderte Einlaßdrücke kaum beeinflußt.

Weitere interessante Einblicke erhält man bei der Untersuchung der Edukt- und Produktionen der Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktion:



In Abb. 22 ist das Intensitätsverhältnis $(CO_2)_{N-1}O^+/(CO_2)_{N-2}O_2^+$ gegen die Clustergröße N aufgetragen. Die Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 70 eV und drei verschiedenen Einlaßdrucken durchgeführt.

Das Intensitätsverhältnis Edukt-/Produktion steigt nach Abb. 22 stetig mit der Clustergröße, wobei allerdings eventuelle

Verdampfungsreaktionen nach der Ionen/Molekül-Reaktion vernachlässigt bleiben. Der Einlaßdruck hat offenbar keinen großen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis. Andere Messungen, deren Ergebnisse hier nicht abgebildet sind, zeigen, daß auch veränderte Elektronenenergien zu den Abb. 22 dargestellten Ergebnissen führen.

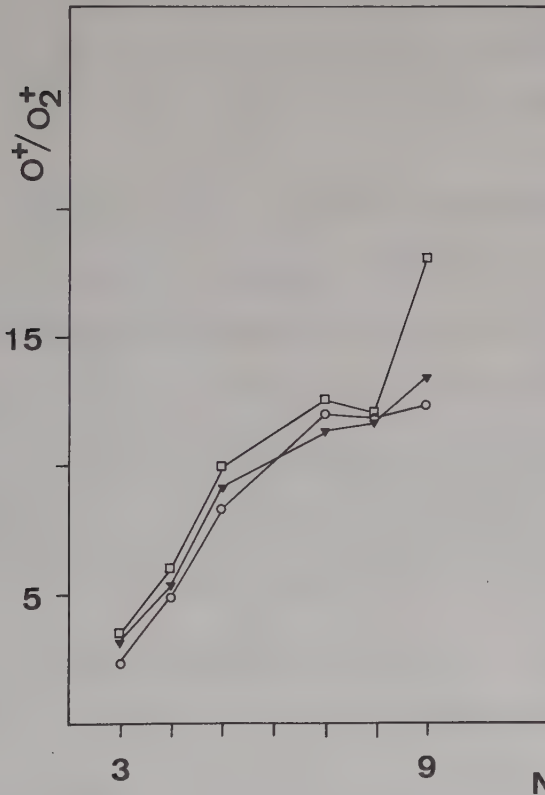


Abb. 22. Intensitätsverhältnis $(CO_2)_{N-1}O^+/(CO_2)_N O_2^+$ gegen die Clustergröße N bei Einlaßdrucken von 0,8 bar (○), 1,4 bar (▼) und 2,0 bar (□)

4.4.2 Diskussion

Die Abhängigkeit der relativen Fragmentionenintensitäten von der Clustergröße kann durch die Stabilität der gebildeten Fragmentionen bedingt sein.

Das Ion $(\text{CO}_2)_4\text{O}^+$ hat unter allen experimentellen Bedingungen die maximale relative Intensität in der Serie $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$ (Abb. 17,19,21). Dies ist wahrscheinlich auf die symmetrische, durch vier Liganden vervollständigte Solvatschale des O^+ -Ions zurückzuführen.

Herausragende Stabilitäten bestimmter Solvatschalengrößen wurden auch bei anderen Clusterionen in der Gasphase beobachtet. Für clusterbildende Ionen/Molekül-Reaktionen im Hochdruckmassenspektrometer unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen konnten besonders große Stabilitäten von vierfach koordinierten Ionen wie $\text{Rb}(\text{NH}_3)_4^+$, $\text{K}(\text{NH}_3)_4^+$, $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ nachgewiesen werden^{2),3),152)}. Besonders stabile zweifach koordinierte Clusterionen mit Ammoniak wurden für Li^+ ³⁾ und Ag^+ ¹⁵²⁾ gefunden. Bei Na^+ mit SO_2 und H_2O sind Solvatschalen mit vier Liganden begünstigt¹⁵²⁾.

In Untersuchungen an in Überschallmolekularstrahlen durch Elektronenstoßionisation erzeugten Clusterionen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. So wurde bei Clustern von Aceton beobachtet, daß das Ion $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3\text{CH}_3\text{CO}^+$ als Fragmention besonders hoher relativer Intensität auftritt¹⁰⁹⁾. Die Analyse von Signalen metastabiler Ionen bewies die besondere Stabilität des Ar_{19}^+ -Ions als Folge einer abgeschlossenen, doppelt ikosaedrischen Solvatschale des Kations⁵⁷⁾. Mit Hilfe

des gleichen Experimentes konnte auch das Ion $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ als durch die Stabilität der Solvatschale begünstigte Spezies erkannt werden⁵⁷⁾. Die Tatsache, daß die ebenfalls als besonders stabil zu erwartenden Ionen $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ und Ar_{13}^+ bei diesen Experimenten keine außerordentlich hohen Intensitäten zeigten, wurde mit der Möglichkeit ihrer Präsenz als Struktureinheit in größeren Clustern erklärt. Dies sollte wegen des Wegfallens des sonst notwendigen Umlagerungsschrittes nicht zu einer Erhöhung der Intensität des "metastabilen" Signals führen⁵⁷⁾.

Wie aus den Abb. 16-21 hervorgeht, ist die relative Fragmentionenintensität der Clusterionen häufig um ein vielfaches größer als die Fragmentionenintensität des Monomers. Dies läßt den Schluß zu, daß sich einige besonders stabile Spezies durch Verdampfung größerer Fragmentionen anreichern.

Überraschend ist die niedrige Intensität der Ionen $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ gegenüber den Ionen $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$ für $N \geq 4$, obwohl beide bei monomerem CO_2 annähernd gleiche Peakhöhen aufweisen. Dies ist wahrscheinlich auf folgende Ursache zurückzuführen:

Bei der Fragmentierung eines CO_2^+ -Ions der Energie E wird eine mittlere kinetische Energie

$$\langle \epsilon_t \rangle = (E - \epsilon_0)/s$$

freigesetzt¹¹⁷⁾. Der verbleibende Rest der Anregungsenergie

$$E - (E - \epsilon_0)/s$$

verbleibt als Schwingungsenergie im CO - oder CO^+ -Fragment.

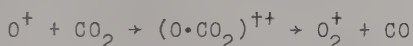
Im Falle des Fragmentions $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ befindet sich also die

schwingungsangeregte CO-Bindung am Cluster. Die Energie kann auf das Restcluster übertragen werden (s. Abschnitt 4.3) und zur Verdampfung des Clusterions führen. Aus diesem Grunde sollte nach einer bestimmten Reaktionszeit eine größere Anzahl von $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$ -Ionen gegenüber $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ -Ionen zum Nachweis kommen, wie experimentell auch beobachtet wird.

Die Verschiebung der Maxima der relativen Intensitäten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (Abb. 18,20) ist offensichtlich auf veränderte Energieinhalte der Ionen zurückzuführen. Bei hohen Energie (94,5 eV, Abb. 20) führt die höhere Anregungsenergie offenbar zu einer durchschnittlich größeren Anzahl von abgespaltenen CO_2 -Molekülen und damit zu einem Intensitätsmaximum bei kleineren N. Umgekehrt gilt das gesagte für die niedrigere Elektronenenergie von 44,5 eV (Abb. 18). Wie die Abb. 17,19,20 zeigen, ist dieser Effekt allerdings vorwiegend durch die Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ verursacht, deren relatives Intensitätsmaximum stark mit der Elektronenenergie variiert, während in der Serie $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+$ das Intensitätsmaximum stets bei $N=5$ auftritt. Dies könnte mit der wegen des Verbleibs von Schwingungsenergie am O_2^+ -Ion größeren Instabilität des Ions zusammenhängen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß auch das nur schwach ausgeprägte Minimum der relativen Fragmentionenintensität von $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{CO}^+$ bei erhöhter Elektronenenergie von $N=4$ nach $N=3$ verschoben wird (Abb. 17,19).

Ein besonders interessantes gemeinsames Merkmal der Abb. 17, 19, 20 ist die sehr kleine relative Intensität des Ions CO_2O^+ und, weniger stark ausgeprägt, die des Ions $(\text{CO}_2)_2\text{O}^+$. CO_2O^+ ist dem Übergangszustand der in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktion ähnlich: ein O^+ -Ion assoziiert an ein CO_2 -Molekül. Ein solcher Komplex sollte wegen der Exothermizität der Reaktion



und ihrer hohen Geschwindigkeitskonstanten^{108), 153)} schnell in O_2^+ und CO zerfallen. Die niedrigen Intensitäten der CO_2O^+ - und $(\text{CO}_2)_2\text{O}^+$ -Ionen sind auf diese Weise zu erklären. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Koordinationszahl des O^+ -Ions zu. Die zunehmende Solvatation mit CO_2 -Molekülen erniedrigt die Reaktivität des Sauerstoffkations gegenüber der Intracluster-Ionen/Molekülreaktion. Folglich ist eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{O}^+ / (\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ mit steigender Clustergröße zu erwarten. Dies wird durch die in Abb. 22 gezeigten Ergebnisse bestätigt.

4.5 Temperaturabhängigkeit der Fragmentierung 81), 82), 102), 103

4.5.1 Abhängigkeit der Fragmentionenintensität vom Einlaßdruck

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, wurden die Peakintensitäten der Ionen $(\text{CO}_2)_{N-1}^+ \text{X}^+$ ($\text{X}=\text{CO}, \text{O}$) und $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ zu C_F^N addiert und durch die Peakhöhe C_P^N des formalen Vorläuferions $(\text{CO}_2)_N^+$ dividiert, um die relative Fragmentionenintensität C_F^N/C_P^N zu erhalten. Die relative Fragmentionenintensität hängt vom Einlaßdruck p_0 des Strahlgases ab. Die Abb. 23a und b zeigen C_F^N/C_P^N für alle untersuchten Clustergrößen N als Funktion des Einlaßdruckes.

Für alle Clusterionen wird im Bereich $p_0 \leq 1,5$ bar ein steiler Anstieg der Fragmentionenintensität mit dem Druck beobachtet. Für einige Clusterionen ($N=2-5$) wird darüber hinaus bei höheren Drucken eine Abnahme von C_F^N/C_P^N beobachtet.

Diese Ergebnisse sind unerwartet, da die Fragmentionen O^+ und CO^+ des Monomers ein solches Verhalten nicht zeigen: Im Rahmen der statistischen Fehler der RFI aus zehn Messungen (Standardabweichung 5-10% der gemessenen Werte) bleibt C_F^1/C_P^1 bei variiertem p_0 konstant. Bemerkenswert ist außerdem, daß für jedes Clusterion ein Einlaßdruck $p_0^{\min}$ existiert, unterhalb dessen zwar Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ aber keine Fragmentionen beobachtet werden können. Tab. 9 enthält die Werte für $p_0^{\min}$ für alle Clustergrößen. Daneben ist der kleinste Einlaßdruck p_0^{cond} angegeben, der angewandt werden muß, um Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ der jeweiligen Clustergröße nachzuweisen.

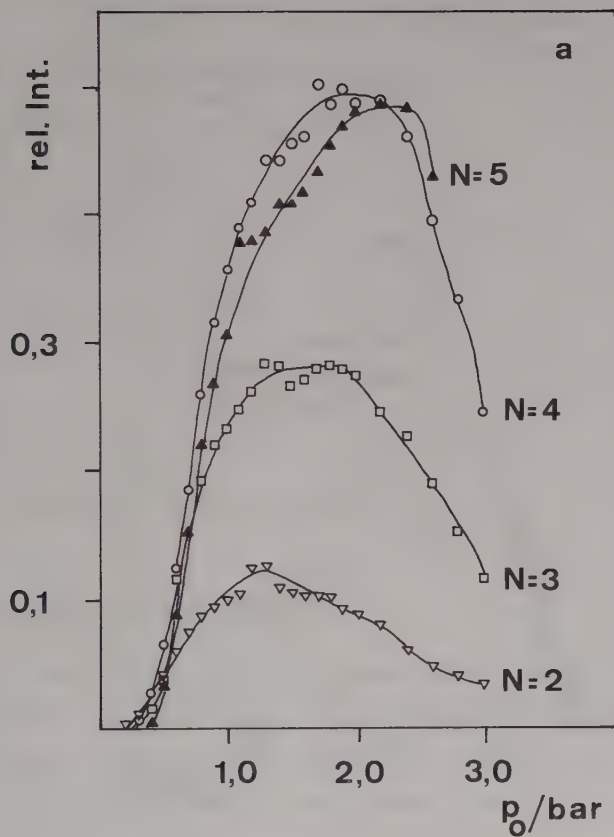


Abb. 23a. Relative Fragmentationenintensität als Funktion des Einlaßdruckes für $N=2-5$

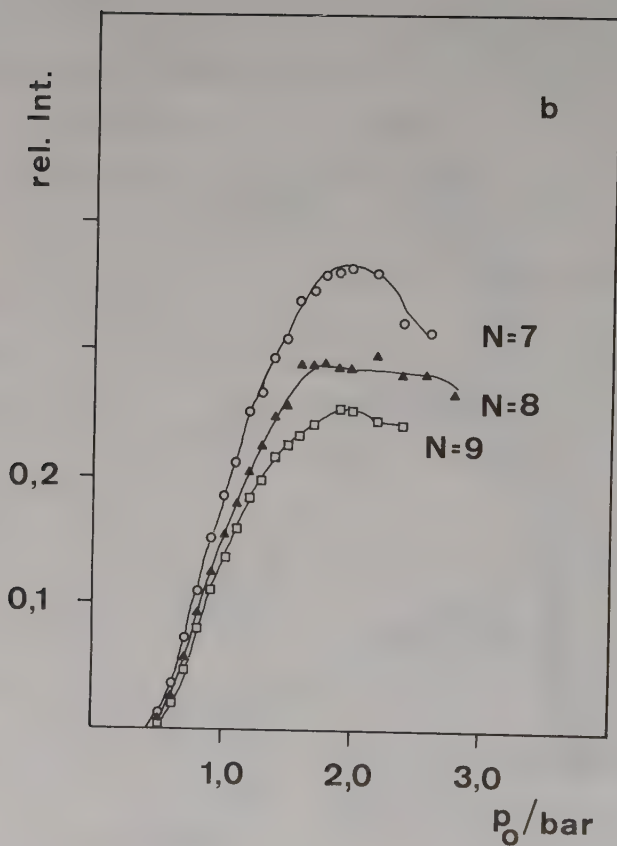


Abb. 23b. wie Abb. 23a, $N=7-9$

Der für den Nachweis von Fragmentationen erforderliche Mindesteinlaßdruck $p_0^{\min}$ ist nach den in Tab. 9 gezeigten Ergebnissen um etwa 0,2 bar größer als der für die Beobachtung des entsprechenden Clusterions erforderliche Druck p_0^{cond} .

Tab. 9. Mindesteinlaßdruck $p_o^{\min}$ für die Beobachtung von Fragmentionen und kleinster zum Nachweis von Clusterionen erforderlicher Einlaßdruck p_o^{cond}

N	$p_o^{\min}/\text{bar}$	$p_o^{\text{cond}}/\text{bar}$
2	0,3	0,1
3	0,3-0,4	0,2
4	0,4	0,2
5	0,5	0,3
6	0,5	0,3
7	0,6	0,3-0,4
8	0,6	0,4
9	0,6-0,7	0,4

4.5.2 Kinetisches Schema

Die Änderung der relativen Fragmentionenintensität mit dem Einlaßdruck kann anhand eines vereinfachten kinetischen Schemas diskutiert werden, das alle zu den beobachteten Intensitätsverhältnissen beitragenden Reaktionen berücksichtigt. Abb. 24 zeigt ein solches Schema.

Die Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-1}^+ X^+$ und $(\text{CO}_2)_{N-2} O_2^+$, im Schema als $(\text{CO}_2)_N^+ X^+$ zusammengefaßt, können durch direkte Fragmentierung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_f aus den Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ mit der Konzentration C_p gebildet werden.

Die Mutterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ können durch Verdampfung größerer Cluster $(\text{CO}_2)_{N+m}^+$ mit der Konzentration C_1 entstehen.

Ebenso können alle Produkte (Cluster- und Fragmentionen) zu kleineren Spezies weiterverdampfen. Alle Verdampfungsreaktionen sollen vereinfacht mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten k_v erfolgen.

Schließlich können die untersuchten Fragmentionen durch Fragmentierung unter gleichzeitiger Verdampfung (kombinierte Fragmentierung und Verdampfungsreaktion) aus größeren Clustern erzeugt werden. Dies geschieht mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{vf} . Alle konkurrierenden Reaktionen sind in Abb. 24 zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten und den Konzentrationen der Spezies aufgeführt.

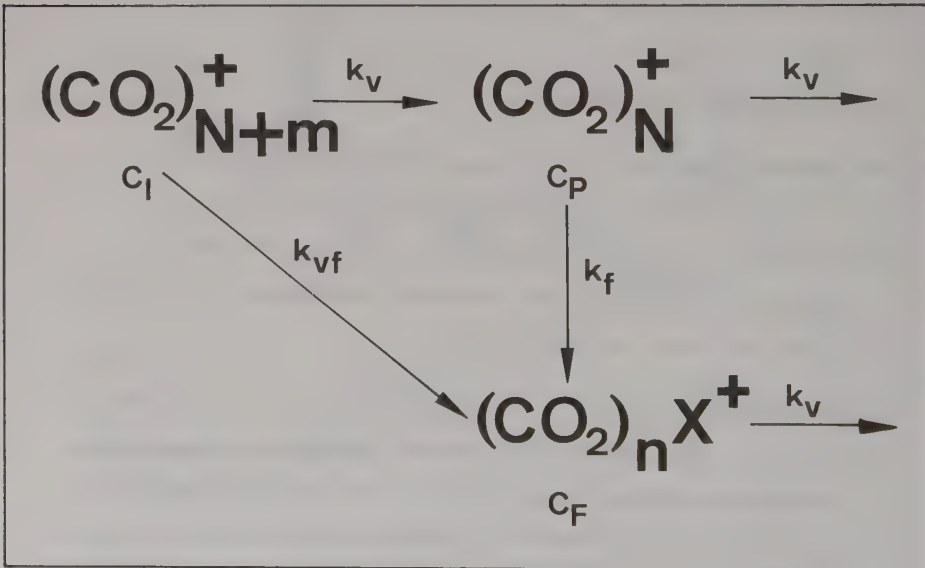


Abb. 24. Vereinfachtes kinetisches Schema der zu den relativen Fragmentationenintensitäten beitragenden Reaktionen. Erläuterungen s. Text

Eine weitere Vereinfachung muß bezüglich der Konzentration C_P der Clusterionen $(CO_2)_N^+$ eingeführt werden. STACE¹¹⁰⁾ nimmt an, daß nur Clusterionen, die nicht einen großen Teil ihrer Anregungsenergie durch Verdampfungsreaktionen verloren haben, fragmentieren können. Dies führt zur Unterscheidung von reaktiven und nichtreaktiven Clusterionen. Die Konzentration C_P ist also die Summe aus einem reaktiven Teil C_P^r und einem nichtreaktiven Teil C_P^n :

$$C_P = C_P^r + C_P^n \quad (44)$$

Die relative Fragmentationenintensität ist also $C_F/(C_P^r + C_P^n)$, während die Fragmentationenkonzentration C_F nur von C_1 und C_P^r , nicht aber von C_P^n , abhängt. Mit diesen Vereinfachungen sind die Zeitabhängigkeiten der einzelnen Konzentrationen:

$$dC_1/dt = -k_{vf}C_1 - k_vC_1 \quad (45a)$$

$$dC_P^n/dt = k_vC_1 - k_vC_P^n \quad (45b)$$

$$dC_P^r/dt = -k_fC_P^r - k_vC_P^r \quad (45c)$$

$$dC_F/dt = k_{vf}C_1 + k_fC_P^r - k_vC_F \quad (45d)$$

Die Integration von (45a) führt mit der Randbedingung

$$C_1(t=0) = C_1^0 \text{ auf}$$

$$C_1 = C_1^0 \cdot \exp\{-(k_v + k_{vf})t\} \quad (46a)$$

Für (45b) folgt entsprechend mit $C_P^r(t=0) = C_P^0$:

$$C_P^r = C_P^o \cdot \exp\{-(k_v + k_f)t\} \quad (46b)$$

Gleichung (45c) ist eine inhomogene Differentialgleichung mit der allgemeinen Lösung:

$$C_P^n = u(t) \cdot \exp(-k_v t) \quad (47)$$

wobei $u(t)$ eine beliebige Zeitfunktion ist. Einsetzen in (45c) und Ausnutzung von (46a) ergibt

$$\frac{du(t)}{dt} \cdot \exp(-k_v t) = k_v C_1 = k_v C_1^o \cdot \exp\{-(k_v + k_{vf})t\} \quad (48)$$

mit der Lösung:

$$u(t) = C - \frac{k_v}{k_{vf}} \cdot C_1^o \cdot \exp(-k_{vf} t) \quad (49)$$

Mit Gleichung (47) und der Randbedingung $C_P^n(t=0)=0$ folgt als Lösung:

$$C_P^n = C_1^o \cdot \frac{k_v}{k_{vf}} \cdot \{\exp(-k_v t) - \exp\{-(k_v + k_{vf})t\}\} \quad (46c)$$

Gleichung (45d) ist ebenfalls inhomogen mit der allgemeinen Lösung:

$$C_F = u(t) \cdot \exp(-k_v t) \quad (50)$$

Einsetzen in Gleichung (45d) unter Ausnutzung von (46a,b) führt auf eine Gleichung, deren Integration (51) ergibt:

$$u(t) = C - C_1 \cdot \exp(-k_v t) - C_P^0 \cdot \exp(-k_f t) \quad (51)$$

Mit Gleichung (50) und der Randbedingung $C_F(t=0)=0$ folgt schließlich:

$$C_F = C_1^0 \cdot \{\exp(-k_v t) - \exp[-(k_v + k_{vf})t]\} + C_P^0 \cdot \{\exp(-k_v t) - \exp[-(k_v + k_f)t]\} \quad (46d)$$

Damit erhält man für die relative Fragmentionenintensität $C_F/C_P = C_F / (C_P^r + C_P^n)$ mit Hilfe der Gleichungen (46b, c, d):

$$\frac{C_F}{C_P} = \frac{C_P^0 / C_1^0 \cdot \{1 - \exp(-k_f t)\} + \{1 - \exp(-k_{vf} t)\}}{C_P^0 / C_1^0 \cdot \exp(-k_f t) + k_v / k_{vf} \cdot \{1 - \exp(-k_{vf} t)\}} \quad (52)$$

Mit der Vereinfachung

$$\exp(-k_{vf} t) \approx \exp(-k_f t) \equiv \exp(-k t) \quad (53)$$

wird Gleichung (52) zu:

$$\frac{C_F}{C_P} = \frac{C_P^0 / C_1^0 + 1}{C_P^0 / C_1^0 \cdot \exp(-k t) / \{1 - \exp(-k t)\} + k_v / k_{vf}} \quad (54)$$

Die Vereinfachung (53) ist für eine qualitative Diskussion der Ergebnisse gerechtfertigt: Beide Geschwindigkeitskonstanten k_{vf} und k_f werden durch die Energiebarriere für die Spaltung einer CO-Bindung in CO_2^+ bestimmt. Diese Energie sollte für beide Prozesse ungefähr gleich sein. Weiterhin stellt das Schema in Abb. 24 bereits eine Vereinfachung der tatsäch-

lichen Verhältnisse dar. Eine Berücksichtigung aller Reaktionsschritte und Zwischenprodukte ist jedoch wegen der Komplexität und der Tatsache, daß alle Konstanten und Konzentrationen keiner experimentellen Bestimmung zugänglich sind, nicht möglich.

Gleichung (54) zeigt, daß die relative Fragmentationenintensität vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_v/k_{vf} , von C_P^0/C_1^0 und vom exponentiellen Ausdruck im Nenner bestimmt wird.

Das Konstantenverhältnis k_v/k_{vf} beschreibt die Konkurrenz zwischen Verdampfungs- und Fragmentierungsreaktion. Wie in Abschnitt 4.3 ausgeführt, hängt dieses Verhältnis von der Geschwindigkeit des Energietransfers zwischen dem angeregten Molekülion CO_2^+ und dem Restcluster ab.

Mit steigendem Einlaßdruck nimmt die Temperatur des Strahls und damit die "Temperatur" der Cluster ab⁶³⁾ (s. Abschnitt 2). Bei hohen Einlaßdrucken, d. h. bei tiefen Temperaturen kann man die Cluster als Festkörpern ähnliche, starre Strukturen verstehen¹¹⁰⁾. In ihnen sind die inneren Rotationen eingefroren, und die intermolekularen Schwingungen sind von niedriger Amplitude und harmonisch. Dies wurde für CO_2 -Cluster theoretisch bestätigt¹⁵⁴⁾. In solchen Systemen kann wegen der eingefrorenen Rotationen und der harmonischen Schwingungen (s. Gleichung (43), "energy-gap"-Gesetz, Abschnitt 4.3.2.2) der Energietransfer langsam und mit kleiner Effizienz erfolgen^{110), 111)}.

Demzufolge wird das Verhältnis k_v/k_{vf} klein und damit die relative Fragmentationenintensität groß.

Bei niedrigen Einlaßdrucken, also bei relativ hohen Temperaturen, können die Cluster flüssigkeitsähnliche, nicht-starre Strukturen besitzen. In ihnen sind innere Rotationen nahezu frei¹⁵⁴⁾, und die Schwingungen sind stark anharmonisch und von großer Amplitude. Der Energietransfer ist schneller. Folglich ist das Verhältnis k_v/k_{vf} groß und die Fragmentationenintensität klein.

Schließlich gibt es einen Mindesteinlaßdruck $p_o^{\min}$, d. h. eine obere Temperaturgrenze, oberhalb der keine Fragmentierung beobachtet werden kann, da schnellere Energietransferprozesse zum Verlust der notwendigen Anregungsenergie des Moleküls und zur Verdampfung des Clusters führen.

Die mit dem Einlaßdruck veränderte Fragmentationenintensität kann also durch einen "Phasenübergang" zwischen einer "festen" und einer "flüssigen" Struktur des Clusters erklärt werden.

Eine ähnliche Erklärung wurde von STACE^{110), 111)} für die einlaßdruckabhängige Fragmentierung von Ether-Molekülen an Argonclustern vorgeschlagen.

Die thermodynamischen Eigenschaften von Edelgas- und CO_2 -Clustern wurden auch theoretisch eingehend studiert. Hierbei wurden Phasenübergänge selbst bei kleinsten Systemen, bestehend aus drei Atomen oder Molekülen, vorhergesagt¹⁵⁴⁾⁻¹⁶⁰⁾.

Neben dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_v/k_{vf} , das von Eigenschaften der Cluster selbst bestimmt wird, beein-

flußt auch der Ausdruck C_P^O/C_1^O , der mit der Verteilung der neutralen Cluster im Strahl zusammenhängt, die relative Fragmentationenintensität.

Mit zunehmendem Einlaßdruck wird die Verteilung der neutralen Cluster zu größeren Clustern verschoben. Das Verhältnis C_P^O/C_1^O nimmt also mit steigendem Einlaßdruck ab. Für den Fall, daß

$$\exp(-kt)/\{1-\exp(-kt)\} > k_v/k_{vf} \quad (55)$$

bewirkt ein abnehmender Quotient C_P^O/C_1^O eine Zunahme von C_F/C_P . Wenn die Ungleichung (55) nicht gilt, führt ein abnehmendes Verhältnis C_P^O/C_1^O zu einer kleiner werdenden relativen Fragmentationenintensität.

Für die Fragmentierung des Monomerions ist $C_F/C_P \approx 0,15$. Da in diesem Fall $C_F = C_P^O \cdot \{1 - \exp(-kt)\}$ und $C_P = C_P^O \cdot \exp(-kt)$ ist, wobei k die über die Energieverteilung der Ionen gemittelte Geschwindigkeitskonstante ist, folgt für den exponentiellen Ausdruck in Gleichung (54):

$$\exp(-kt)/\{1-\exp(-kt)\} \approx 1/0,15 \approx 6,7 \quad (56)$$

Für Clusterionen liegt C_F/C_P zumindest im Bereich großer Einlaßdrucke in der gleichen Größenordnung wie beim Monomerion. Die Geschwindigkeitskonstante für den unimolekularen Zerfall eines CO_2^+ -Ions im Cluster ist nicht sehr viel kleiner als im Monomer. Der exponentielle Ausdruck sollte daher im Cluster von ähnlicher Größenordnung wie für das Monomerion (Gleichung (56)) sein.

Bei $k_v/k_{vf} > 6,7$ bewirkt eine Abnahme von C_P^O/C_L^O eine Abnahme von C_F/C_P . In diesem Falle könnte der Einlaßdruck die relative Fragmentationenintensität nicht durch Änderung der Clusterverteilung in die beobachtete Richtung beeinflussen. Für $k_v/k_{vf} < 6,7$ hat ein abnehmender Quotient C_P^O/C_F^O eine ansteigende relative Fragmentationenintensität zur Folge. In diesem Falle kann sowohl ein "Phasenübergang" als auch eine Verschiebung der Clusterverteilung bei Veränderung des p_O -Wertes die experimentell gefundenen Intensitätserhöhungen verursachen.

Während STACE^{110), 111)} Phasenübergänge in Clustern als einzige Ursache für die gemessenen Änderungen im Fragmentierungsverhalten annimmt, läßt das oben abgeleitete einfache Schema mit Gleichung(54) den Schluß zu, daß neben "inneren" Eigenschaften der neutralen Cluster auch Veränderungen der Verteilung neutraler Cluster im Strahl für die Einlaßdruckabhängigkeiten verantwortlich sein können.

Das stärkste Argument für die Phasenübergangshypothese ist sicherlich das Verschwinden der Fragmentationensignale unterhalb eines bestimmten Mindesteinlaßdruckes. Die Differenz zwischen dem minimalen Einlaßdruck zur Erzeugung von Fragmentationen und dem zur Beobachtung von Clusterionen betrug bei STACE für Argon-Ether-Cluster¹⁶¹⁾

$$p_O^{\min} - p_O^{\text{cond}} \approx 0,6 \text{ bar} = \Delta p$$

Das Skalierungsgesetz für Argoncluster lautet $p_O d^{0,8} = \text{const}$ ⁸³⁾ (s. Abschnitt 2). Mit dem von STACE benutzten Düsendurchmesser

von $d=0,1$ mm ergibt sich

$$\Delta p d^{0,8} = 0,095$$

Mit dem Skalierungsgesetz für CO_2 -Cluster⁸³⁾ $p_0 d^{0,6} = \text{const}$ und einem Düsendurchmesser von $d=0,3$ mm (s. Abschnitt 3.1.2) entspricht dieses einer Einlaßdruckdifferenz

$$\Delta p = p_0^{\min} - p_0^{\text{cond}} = 0,095 / (d^{0,6}) = 0,196 \text{ bar}$$

die auch experimentell (s. Tab. 9) gefunden wird. Die Einlaßdruckdifferenzen für Argon-Ether-Cluster sind also bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Düsendurchmesser und der voneinander abweichenden Gaseigenschaften mit denen bei CO_2 -Clustern vergleichbar.

4.5.3 Einfluß der Elektronenenergie

Wie bereits in Abschnitt 4.1 erläutert wurde, werden die Ionenintensitäten in ionisierten Clusterstrahlen durch zwei Faktoren beeinflusst: die Einlaß- und die Ionisationsbedingungen. Der Einfluß des Einlaßdruckes auf relative Fragmentionenintensitäten wurde im vorhergehenden Abschnitt untersucht. Änderungen der Ionisationsbedingungen beeinflussen die innere Energie der erzeugten Ionen und damit die Zerfallsreaktionen.

Die relative Fragmentionenintensität des Monomers ist unabhängig von Elektronenenergieänderungen im Bereich von 30 eV bis 100 eV. Tab. 10 zeigt dies.

Tab. 10. Relative Fragmentionenintensitäten der Fragmente des CO_2^+ -Ions bei verschiedenen Elektronenenergien

Ion E_{el}	29,5 eV	44,5 eV	94,5 eV
O^+	5,53 $\pm$ 0,43	6,65 $\pm$ 0,39	7,75 $\pm$ 0,59
CO^+	6,47 $\pm$ 0,44	8,00 $\pm$ 0,66	6,41 $\pm$ 0,44
$\text{O}^+ + \text{CO}^+$	12,00 $\pm$ 0,80	14,65 $\pm$ 1,19	14,17 $\pm$ 1,05

Im Rahmen der statistischen Fehler sind nach Tab. 10 keine Änderungen der relativen Fragmentionenintensitäten mit der Elektronenenergie nachzuweisen. Dies überrascht nicht, da es wohlbekannt ist⁸⁹⁾, daß die Verteilung der Anregungsenergie auf die Molekülionen und damit die Fragmentierungsreaktionen normalerweise nicht mit der Elektronenenergie oberhalb 30 eV variieren. Aus diesen Gründen kann eine Beeinflussung der Fragmentionenintensität von Clustern durch die Elektronenenergie bei $E_{\text{el}} > 30$ eV nicht auf Änderungen der unimolekularen Zerfallsgeschwindigkeiten des CO_2^+ -Ions zurückgeführt werden. Solche Einflüsse sind demnach den von der Elektronenenergie bestimmten Verdampfungsreaktionen zu kleineren Fragmentionen zuzuschreiben (vergl. Abschnitt 4.1)

Dies ermöglicht eine Unterscheidung der zwei Effekte, die die Veränderung der relativen Fragmentionenintensität mit dem Einlaßdruck bewirken können (vergl. Abschnitt 4.5.2): der Verteilung neutraler Cluster und damit verbunden der Rolle von Verdampfungsreaktionen auf der einen Seite und der inneren

Eigenschaften ("Phasenzustände") der neutralen Cluster auf der anderen Seite. Wie oben ausführlich dargelegt, kann die Elektronenenergie die relative Fragmentationenintensität von Clusterionen nur über Verdampfungsreaktionen, d. h. über den Term C_P^O/C_1^O in Gleichung (54) beeinflussen. Variationen der RFI mit dem Einlaßdruck, die durch eine veränderte Verteilung der Cluster (also durch C_P^O/C_1^O) verursacht werden, können von der Elektronenenergie abhängen, weil diese nach den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 die Verdampfungsreaktionen in starkem Maße beeinflußt. Andererseits werden Änderungen von C_F/C_P mit p_O , die durch die Eigenschaften der Cluster selbst bestimmt werden (s. Abschnitt 4.5.2) höchstwahrscheinlich nicht in Abhängigkeit von der Elektronenenergie verändert werden.

Durch Messung der Einlaßdruckabhängigkeit der Fragmentierung bei unterschiedlichen Elektronenenergien ab etwa 30 eV kann also eine Unterscheidung der beiden Effekte möglich werden.

In den Abbildungen 25a-e sind die relativen Fragmentationenintensitäten der Clusterionen mit $N=2-6$ als Funktionen des Einlaßdruckes bei Elektronenenergien von 29,5 eV, 44,5 eV und 94,5 eV gezeigt.

Neben der bereits diskutierten Einlaßdruckabhängigkeit ist eine starke Zunahme von C_F/C_P mit der Elektronenenergie zu beobachten. Dieses Ergebnis beweist gemäß der weiter vorne ausgeführten Argumentation die wichtige Rolle von Verdampfungsreaktionen bei der Bestimmung der relativen Fragmentationenintensitäten und bestätigt das in Abschnitt 4.5.2 vor-

gestellte kinetische Schema.

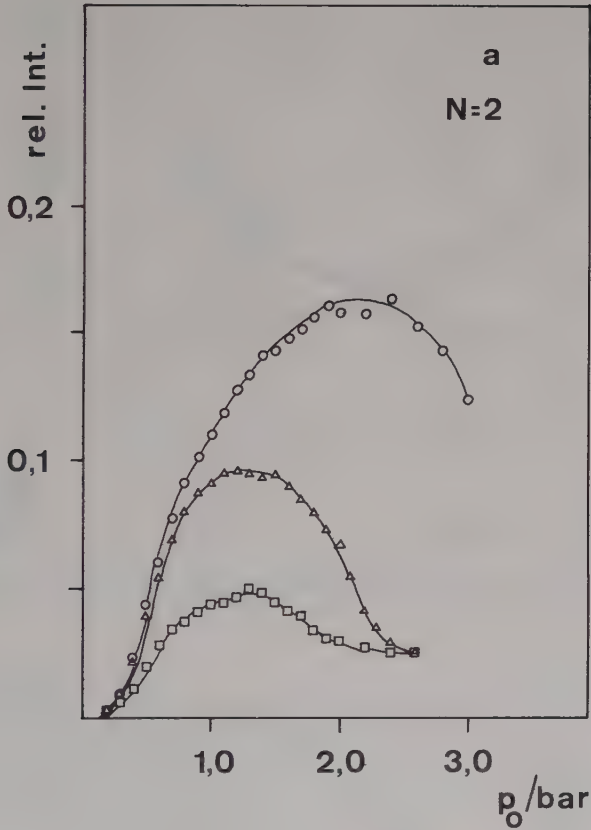


Abb. 25a. Relative Fragmentationenintensität für $N=2$ gegen den Einlaßdruck p_0 bei Elektronenenergien von 29,5 eV ($\square$), 44,5 eV ($\triangle$) und 94,5 eV ($\circ$)

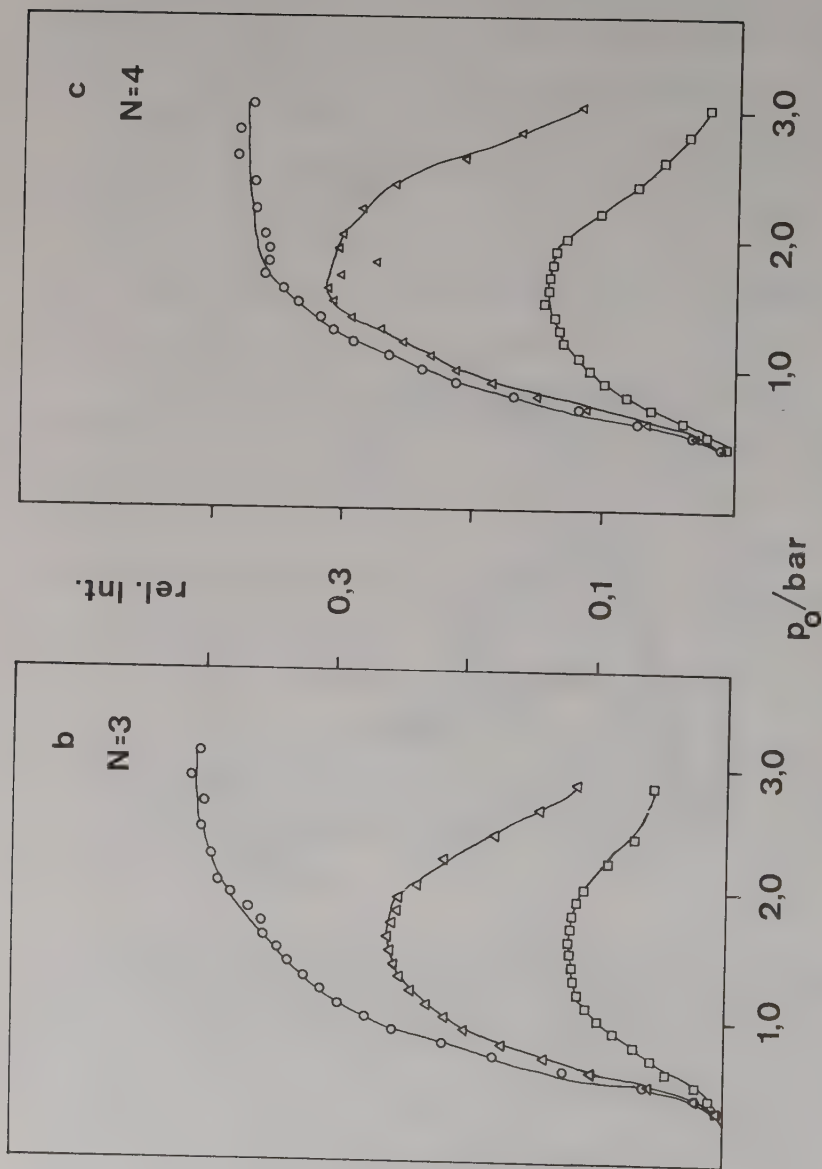


Abb. 25b. wie Abb. 25a, $N=3$

Abb. 25c. wie Abb. 25a, $N=4$

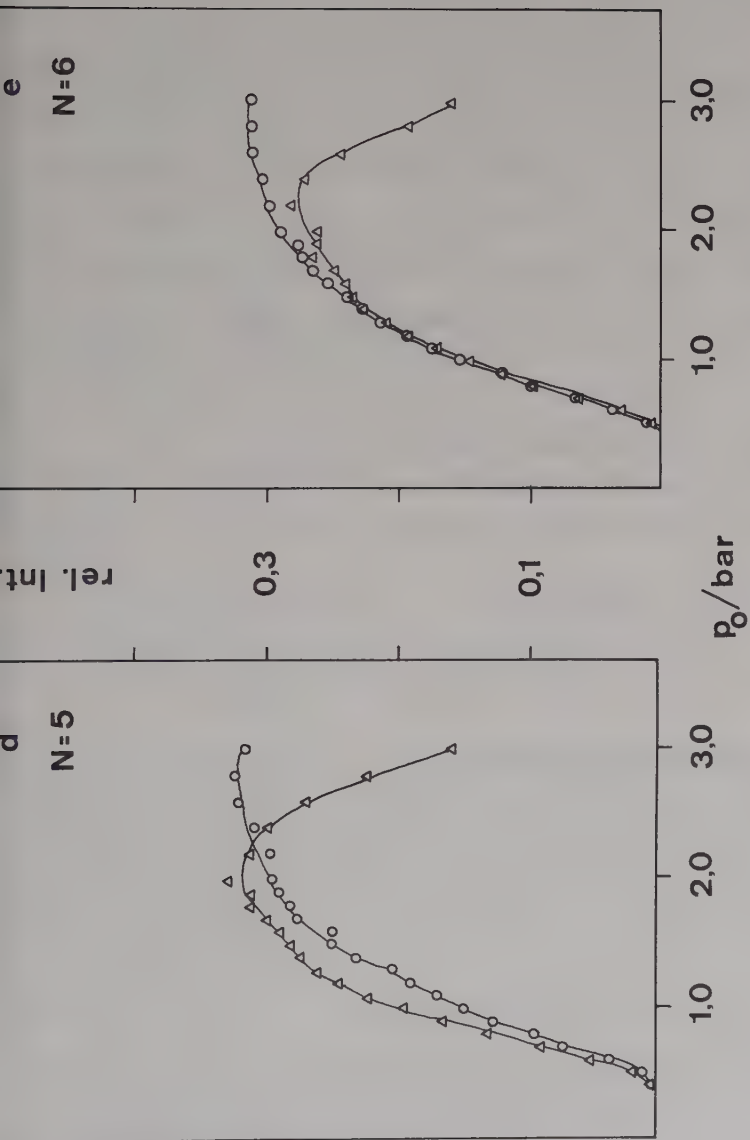


Abb. 25d. wie Abb. 25a, $N=5$

Abb. 25e. wie Abb. 25a, $N=6$

Die stärkste Zunahme der relativen Fragmentationenintensität mit E_{el} ist bei hohen p_o zu verzeichnen. Bei niedrigen Drucken ist C_F/C_P für $E_{el}=44,5$ eV und $94,5$ eV annähernd gleich. Lediglich bei $E_{el}=29,5$ eV treten deutlich kleinere RFI auch bei niedrigeren Drucken auf. Offenbar verlieren die ionisierenden Elektronen bei niedrigen Energien ($29,5$ eV) beim Eintritt in das Agglomerat Energie durch nicht ionisierende Stöße mit Molekülen im Cluster, wie in Abschnitt 4.1.3 diskutiert^{95),96)}. Dadurch besitzen Elektronen bei der Ionisation eine kinetische Energie, die teilweise deutlich unter 30 eV liegen kann. In diesem Bereich ist mit einer Abhängigkeit der Fragmentierungsgeschwindigkeit von der Elektronenenergie zu rechnen⁸⁹⁾. Bei Elektronenenergien von $44,5$ und $94,5$ eV tritt dieser Effekt nicht auf.

Bei niedrigen Einlaßdrucken ($p_o < 0,7$ bar für $N=3$, $p_o < 1,2$ bar für $N=4$, $p_o < 1,8$ bar für $N=5,6$) sind die Werte für C_F/C_P annähernd gleich.

Weiter ansteigende Einlaßdrucke, d. h. eine zunehmende mittlere Clustergröße $\bar{N}$ der neutralen Cluster führt zu unterschiedlichem Verhalten bei beiden Elektronenenergien. Bei $E_{el}=44,5$ eV treten maximale RFI bei mittleren Einlaßdrucken auf. Bei weiter zunehmendem p_o nimmt C_F/C_P wieder ab. Im Gegensatz dazu ist C_F/C_P bei $E_{el}=94,5$ eV auch bei hohen p_o konstant oder nimmt sogar leicht zu (Abb. 25).

Interessanterweise ist der Einfluß der Elektronenenergie auf C_F/C_P am größten, wenn dessen Einlaßdruckabhängigkeit am schwächsten ist, und umgekehrt.

Der Einlaßdruck, der eine Vernachlässigung des Einflusses der Elektronenenergie gestattet, wächst von $p_0 \approx 0,7$ bar für $N=3$ auf $p_0 \approx 1,8$ bar für $N=6$. Dies bedeutet, daß für eine stark ausgeprägte Elektronenenergieabhängigkeit von C_F/C_P die mittlere Größe neutraler Cluster $\bar{N}$ deutlich über der untersuchten Clusterionengröße N liegen muß.

Folglich sind Verdampfungsprozesse und damit die Clusterverteilung vor der Ionisation für die Beeinflussung der RFI besonders bei hohen Einlaßdrucken, also bei großen mittleren Clusterzahlen, von Bedeutung.

Es ist möglich, die Resultate aus Abb. 25 anhand des in Abschnitt 4.5.2 abgeleiteten kinetischen Schemas zu interpretieren. Der Ausdruck für C_F/C_P sei hier nochmals aufgeführt:

$$\frac{C_F}{C_P} = \frac{C_P^0/C_1^0 + 1}{C_P^0/C_1^0 \cdot \exp(-kt) / \{1 - \exp(-kt)\} + k_v/k_{vf}} \quad (54)$$

Gilt die Bedingung $k_v/k_{vf} < \exp(-kt) / \{1 - \exp(-kt)\}$, führt ein abnehmender Quotient C_P^0/C_1^0 zur Zunahme von C_F/C_P . Nur dieser Fall soll diskutiert werden, da andernfalls die Abnahme von C_P^0/C_1^0 mit zunehmendem p_0 ohnehin nicht zum Anwachsen der RFI beitragen kann.

Das Verhältnis k_v/k_{vf} wird durch die Elektronenenergie nicht verändert, da die Anregungsenergieverteilung der CO_2^+ -Ionen für $E_{e1} > 30$ eV konstant ist. Somit kann k_v/k_{vf} nur durch die Geschwindigkeit des Energietransfers im Clusterion, d. h. durch den Zustand des Clusters beeinflusst werden (Abschn. 4.5.2).

Das Verhältnis k_v/k_{vf} kann also nur durch den Einlaßdruck variiert werden.

Dagegen kann C_P^0/C_1^0 sowohl durch den Einlaßdruck als auch durch die Elektronenenergie beeinflußt werden. Ansteigender p_0 verschiebt die Clusterverteilung zu größeren Clustern, verringert also C_P^0/C_1^0 . Zunehmende Elektronenenergie erweitert den Bereich von Clustergrößen, die durch Verdampfungsreaktionen zu den beobachteten Fragmentionen und Clusterionen führen können. Der Grund hierfür ist die Zunahme der Zahl der Verdampfungsschritte mit steigender Elektronenenergie (vergl. Abschnitt 4.1). Zunehmende E_{el} hat wie zunehmender p_0 also die Abnahme von C_P^0/C_1^0 zur Folge.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß der Einfluß der Elektronenenergie dann am größten ist, wenn eine große mittlere Clustergröße im Strahl vorhanden ist, da nur in diesem Falle der Bereich möglicher Eduktcluster durch eine Erhöhung von E_{el} nach oben erweitert werden kann. Dies wird ja auch experimentell beobachtet (Abb. 25).

Bei niedrigen p_0 , d. h. kleinen mittleren Clustergrößen, ist der Einfluß von E_{el} gering, da aufgrund der nach oben begrenzten Clusterverteilung (s. Abb. 13) größere Cluster ohnehin nicht zur Verfügung stehen. Dagegen ist in diesem Bereich die Einlaßdruckabhängigkeit am stärksten ausgeprägt. Dies ist entweder auf große Änderungen von k_v/k_{vf} oder von C_P^0/C_1^0 zurückzuführen.

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, wächst jedoch die mittlere Clustergröße bei kleinen Einlaßdrucken relativ langsam und

erst bei höheren Einlaßdrucken schnell. Somit ist die starke Einlaßdruckabhängigkeit im unteren Druckbereich und das Verschwinden der Fragmentationensignale unterhalb eines bestimmten Einlaßdruckes höchstwahrscheinlich auf große Änderungen von k_v/k_{vf} , hervorgerufen durch einen "Phasenübergang" zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß die in Tab. 9 aufgeführten Einlaßdruckdifferenzen $p_o^{\min} - p_o^{\text{cond}}$ (s. Abschnitte 4.5.1 und 4.5.2) auch bei anderen Elektronenenergien auftreten.

Bei hohen Einlaßdrucken wird dagegen das druckabhängige Fragmentierungsverhalten vorwiegend durch Verdampfungsreaktionen, d. h. durch Veränderungen der Clusterkonzentration in Strahl hervorgerufen

Phasenübergänge als Ursache für die mit dem Einlaßdruck variierenden Fragmentationenspektren sind also sehr wahrscheinlich. Sie können jedoch mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Für einen zweifelsfreien Beweis wäre es notwendig, Fragmentierungsreaktionen größenselektierter Clusterionen im Zeitfenster von 10^{-12} s bis in den Millisekundenbereich nach der Ionisation zu studieren. Die Untersuchung solcher Zerfallskinetiken größenselektierter Cluster aus einem Überschallmolekularstrahl im ps- oder ns- Zeitbereich ist bis heute nicht erfolgt.

Eine Möglichkeit, Zerfälle von Clusterionen mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von Millisekunden zu untersuchen, beschreibt der nächste Abschnitt.

4.6 Cluster im Quistor

4.6.1 Speichern von CO_2 -Clusterionen⁶⁷⁾

Da es bisher nicht möglich war, die unimolekularen Zerfälle von schwach-gebundenen Clustern nach der Ionisation direkt zu messen, wurde versucht, Clusterionen in einem Quadrupol-Ionenkäfig (Quistor) zu speichern und über die Messung der zeitabhängigen Ionenintensitäten Zerfallskonstanten zu bestimmen. Hiervon wurden wichtige Erkenntnisse über die Stabilität der Clusterionen erwartet. Experimentelle Details des Versuchsaufbaus, des Betriebes des Quistors und der Ionennachweiselektronik sind in Abschnitt 3.1.5 zu finden.

Abb. 26a und b zeigen Massenspektren von Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ ($N=2,3,4$) nach Speicherzeiten von 0 ms und 40 ms. An der Ringelektrode lag bei diesen Experimenten nur eine RF-Spannung. Die Massenspektren wurden durch sehr langsames Scannen des Quadrupolmassenspektrometers mit Hilfe eines Rampen-Generators und der punkteweisen Aufnahme der Spektren mit dem integrierenden Digitalvoltmeter erhalten. Die Auflösung des Instruments ist aus Empfindlichkeitsgründen klein.

Beim Vergleich der Abb. 26a und b fällt auf, daß die Peakintensitäten der Clusterionen sich bei Erhöhung der Speicherzeit von $t_s=0$ ms auf $t_s=40$ ms nicht ändern.

Dieses zeitunabhängige Verhalten ist durch Nachbildung der beobachteten Clusterionen durch Verdampfung größerer Clusterionen, die ebenfalls gespeichert werden, zu erklären.

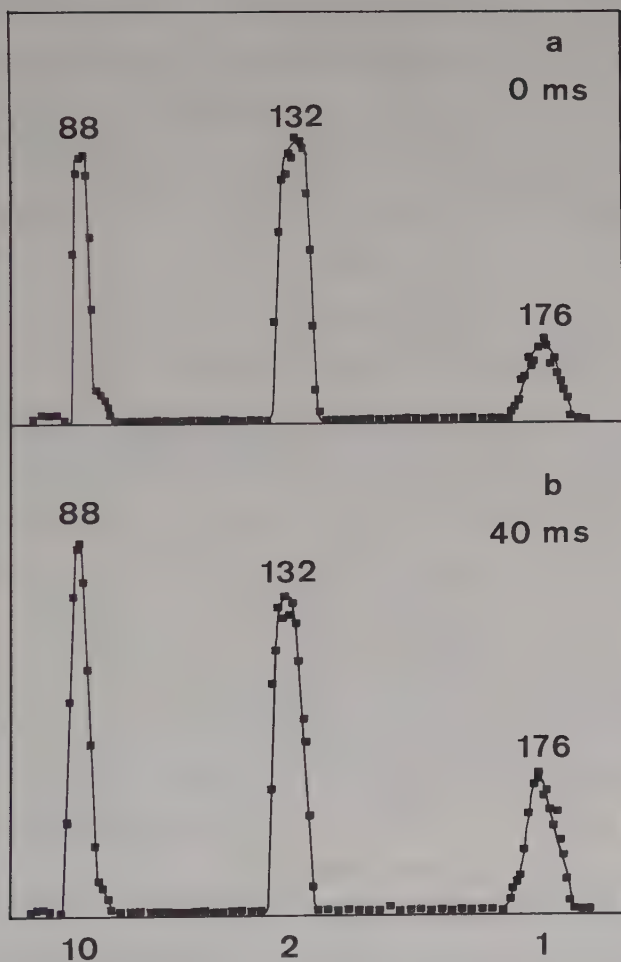


Abb. 26. Massenspektren von gespeicherten CO_2 -Clusterionen nach Speicherzeiten von $t_s=0$ ms (a) und $t_s=40$ ms (b). Einlaßdruck $p_0=1,0$ bar, $U=0$ V. Die Zahlen an der Abszisse geben die Faktoren an, mit denen die Peakhöhen in den Massenbereichen multipliziert werden müssen.

Der Bereich speicherbarer Massen kann durch eine Bestimmung von minimaler und maximaler q -Werte, $q_{\min}$ und $q_{\max}$, abgeschätzt werden. Bei konstanter Frequenz der Wechselspannung wird die RF-Amplitude bis zum Verschwinden des Signals eines gespeicherten Ions variiert. Auf diese Weise wurden die folgenden Werte für $q_{\min}$ und $q_{\max}$ erhalten:

$$q_{\min} = 0,24$$

$$q_{\max} = 0,90$$

Für die bei maximaler Speichereffektivität eines Ions der Masse $m/z=176$ verwendete RF-Spannung mit $\nu=5,03 \cdot 10^5$ Hz und $V=200$ V erhält man für die Grenzen des speicherbaren Massenbereiches:

$$m_{\min}/z = 86 \text{ amu}$$

$$m_{\max}/z = 325 \text{ amu}$$

Bei der Untersuchung des Ions $(\text{CO}_2)_4^+$ werden also die Ionen $(\text{CO}_2)_N^+$ mit $N=5,6,7$ ebenfalls gespeichert.

Die sehr geringe Intensität dieser Ionen, die bei $N=6$ und 7 nicht mehr meßbar ist, ist auf die stark massendiskriminierenden Eigenschaften des Quadrupolmassenspektrometers und der Ionen-ejektion aus dem Quistor zurückzuführen⁶⁵⁾. Aus diesem Grunde ist auch ein Vergleich der Ionenintensitäten von Clusterionen verschiedener m/z -Verhältnisse nicht möglich. Es kann nur die Zeitabhängigkeit der Intensität eines bestimmten Clusterions untersucht werden.

Die zeitliche Konstanz der Ionensignale kann nicht auf weitere Elektronenstoßionisation nach Ablauf der Ionisationszeit, also

auf mangelhaftes Pulsen des Elektronenstrahles zurückgeführt werden. Dies wurde durch Messung des Elektronenstroms an der unteren Endkappe des Quistors während und nach der Ionisationszeit nachgewiesen.

Wird an die Ringelektrode des Quistors eine zusätzliche Gleichspannung U gelegt, kann der speicherbare Massenbereich nach oben begrenzt werden (s. Abschnitt 3.5.1). Die Gleichspannung wurde für die Untersuchung eines Clusterions $(\text{CO}_2)_N^+$ so eingestellt, daß das Ionensignal von $(\text{CO}_2)_{N+1}^+$ gerade verschwand.

Abb. 27a-d zeigt Ionensignale der Clusterionen mit $N=2,3,4$ für Speicherzeiten von 0 ms (27a,c) und 40 ms (27b,d) ohne (27a,b) und mit (27c,d) angelegter Gleichspannung. Abb. 27 unterscheidet sich von Abb. 26 dadurch, daß kein vollständiges Massenspektrum aufgenommen werden konnte. Da die experimentellen Bedingungen (v, U, V) für jedes Ion aus Gründen maximaler Empfindlichkeit neu optimiert werden müssen, ist nur die Untersuchung der Speicherzeitabhängigkeit einer Ionenmasse bei sonst konstanten experimentellen Parametern möglich.

In Abb. 27a und b bleiben die Ionenintensitäten bei veränderter Speicherzeit konstant (vergl. Abb. 26). Mit angelegter Gleichspannung (27c,d) wird bei Erhöhung der Speicherzeit von $t_s=0$ ms auf $t_s=40$ ms die Intensität von $(\text{CO}_2)_3^+$ auf etwa 23% des ursprünglichen Wertes reduziert. Die Peakhöhe des Tetramerions nimmt auf etwa 7% ab, während die Signalintensität des Dimerions ungefähr konstant bleibt.

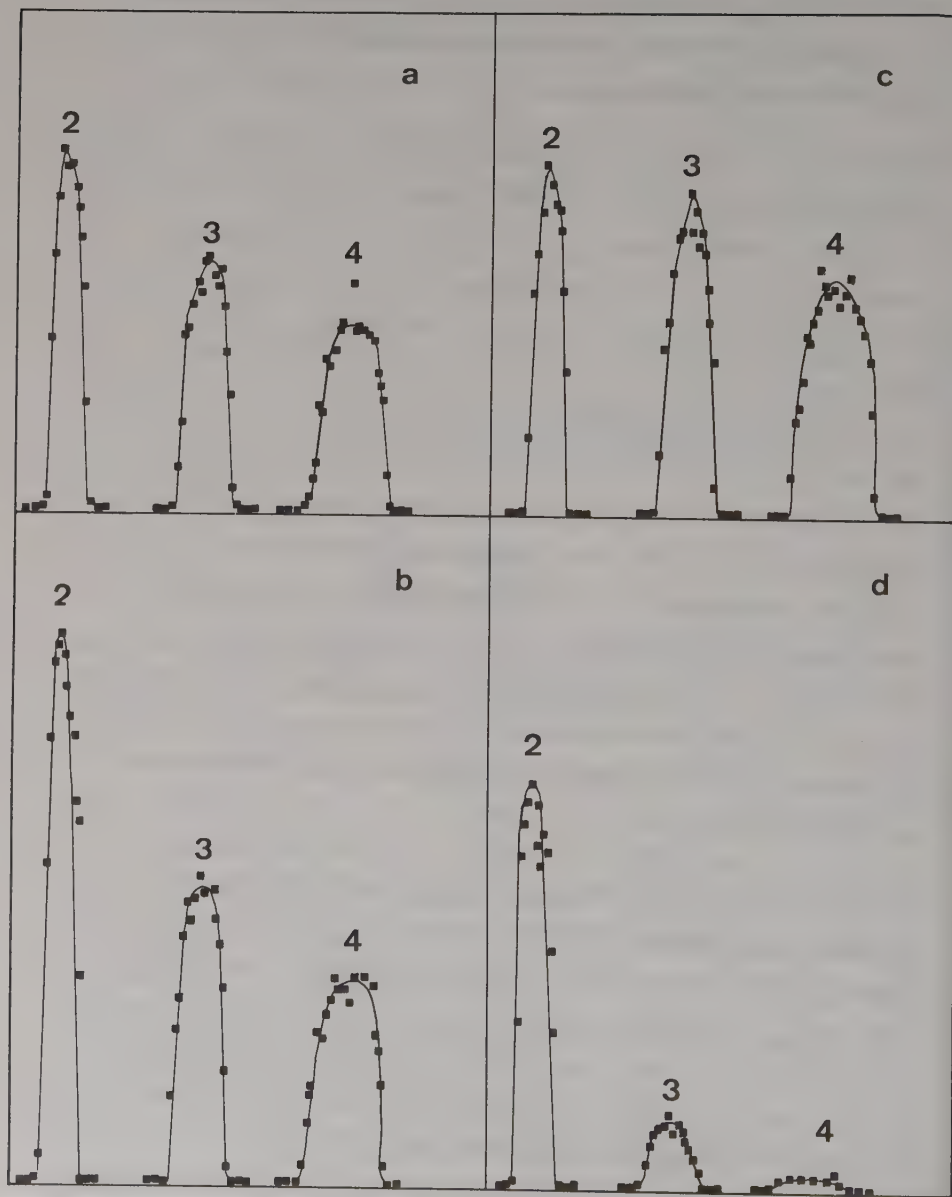


Abb. 27. (s. vorhergehende Seite)

Ionensignale der Clusterionen mit $N=2,3,4$ bei $t_s=0$ ms (a,c) und 40 ms (b,d) mit (c,d) und ohne (a,b) angelegte Gleichspannung. In (a,b) bleiben die Peakhöhen bei Veränderung der Speicherzeit konstant, während in (c,d) die Peakhöhen mit vergrößerter Speicherzeit abnehmen.

4.6.2 Nichtreaktive Ionenverluste aus dem Quistor

4.6.2.1 Experimentelle Bestimmung⁶⁷⁾

Da zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für unimolekulare und stoßinduzierte Dissoziation der Clusterionen die Geschwindigkeiten nichtreaktiver Ionenverluste bekannt sein müssen, wurden diese für die Edelgasionen Ar^+ und Xe^+ sowie für CO_2^+ bestimmt. Dazu wurden die zeitabhängigen Peakintensitäten $I(t_s)$ (t_s =Speicherzeit) auf die Ionenintensitäten I_0 bei $t_s=0$ ms bezogen. Die Geschwindigkeitskonstanten für den nichtreaktiven Ionenverlust k_n werden gemäß

$$I(t_s)/I_0 = \exp(-k_n t_s) \quad (57)$$

für jede Speicherzeit t_s bestimmt.

Bei jeder Messung wurden die Peakintensitäten für jede Speicherzeit fünfmal nach jeweils einem Integrationszyklus von 10 s des integrierenden Voltmeters gemessen. Der Meßwert einer solchen Messung wurde durch Mittelung über die fünf Integrationszyklen erhalten. Insgesamt wurden für jedes

Ion, jeden Druck und jede Speicherzeit sechs solcher Messungen über einen Zeitraum von mehreren Wochen durchgeführt. Aus diesen jeweils sechs Messungen wurden Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war gut.

Da die statistischen Fehler der nach Gleichung(57) errechneten Geschwindigkeitskonstanten von der Speicherzeit abhängen, wurden jeweils die Werte für k_n mit den kleinsten Standardabweichungen gewählt. In der Regel waren dies die für $t_s=15$ bis 30 ms erzielten Ergebnisse.

Die Tab. 11-13 zeigen die auf diese Weise erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_n bei verschiedenen Drucken für Xe^+ , Ar^+ und CO_2 zusammen mit den mittleren Fehlern der Mittelwerte. Die verwendeten Stoßgase waren Xe für Xe^+ , Ar für Ar^+ und CO_2 für CO_2^+ .

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten k_n für nichtreaktiven Verlust von Xe^+ mit Xe als Stoßgas für verschiedene Stoßgasdrucke p_3

p_3/mbar	k_n/s^{-1}
$3 \cdot 10^{-6}$	0
$7 \cdot 10^{-6}$	$(6,55 \pm 1,7) \cdot 10^0$
$1 \cdot 10^{-5}$	$(9,46 \pm 2,0) \cdot 10^0$
$2,1 \cdot 10^{-5}$	$(2,68 \pm 0,4) \cdot 10^1$
$7 \cdot 10^{-5}$	$(1,08 \pm 0,2) \cdot 10^2$

Tab. 12. Geschwindigkeitskonstanten k_n für nichtreaktiven Verlust von Ar^+ mit Ar als Stoßgas für verschiedene Stoßgasdrucke p_3

p_3/mbar	k_n/s^{-1}
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$(1,98 \pm 2,6) \cdot 10^0$
$7,0 \cdot 10^{-6}$	$(1,23 \pm 0,3) \cdot 10^1$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,50 \pm 0,3) \cdot 10^1$
$2,1 \cdot 10^{-5}$	$(3,23 \pm 0,6) \cdot 10^1$
$7,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,15 \pm 0,2) \cdot 10^2$

Tab. 13. Geschwindigkeitskonstanten k_n für nichtreaktiven Verlust von CO_2^+ mit CO_2 als Stoßgas für verschiedene Stoßgasdrucke p_3

p_3/mbar	k_n/s^{-1}
$2,1 \cdot 10^{-6}$	$(2,15 \pm 2,2) \cdot 10^0$
$7,0 \cdot 10^{-6}$	$(2,71 \pm 2,4) \cdot 10^0$
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(3,27 \pm 1,4) \cdot 10^0$
$2,1 \cdot 10^{-5}$	$(1,07 \pm 0,2) \cdot 10^1$
$7,0 \cdot 10^{-5}$	$(6,13 \pm 0,7) \cdot 10^1$

Trägt man die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gegen p_3 auf, erhält man die in Abb. 28 gezeigten Geraden, deren Steigungen (ermittelt durch lineare Regression) bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_n^{bi} ergeben, die in Tab. 14 zusammengefaßt sind.

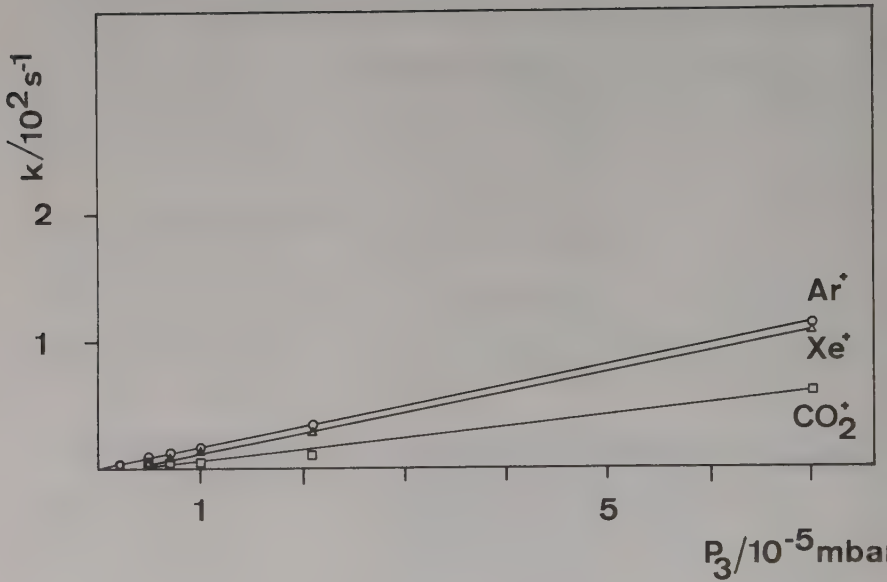


Abb. 28. Geschwindigkeitskonstanten k_n für nichtreaktiven Verlust von Xe^+ , Ar^+ und CO_2^+ mit Xe, Ar oder CO_2 als Stoßgas gegen den Stoßgasdruck p_3

Tab. 14. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_n^{bi} für nichtreaktiven Verlust von Xe^+ , Ar^+ und CO_2^+ aus den Steigungen der in Abb. 28 gezeigten Geraden

System	$k_n^{\text{bi}}/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Xe^+/Xe	$6,67 \cdot 10^{-17}$
Ar^+/Ar	$6,82 \cdot 10^{-17}$
$\text{CO}_2^+/\text{CO}_2$	$3,79 \cdot 10^{-17}$

Diese Resultate sollen nun mit Ergebnissen aus einem einfachen Modell diffusionsbedingter Ionenverluste verglichen werden.

4.6.2.2 Diffusionsmodell für nichtreaktiven Ionenverlust

Ein Diffusionsmodell zum nichtreaktiven Ionenverlust haben McIVER et. al. erfolgreich auf ICR-Zellen angewandt¹⁶²⁾.

Ein ähnliches Modell soll auf die Verluste von Ionen aus dem Quistor angewandt werden.

Unser Modell geht davon aus, daß die Ionen innerhalb eines zylindrischen Bereiches entlang der z-Achse des Quistors gebildet werden. Die Ionen beschreiben unter Einwirkung des RF-Feldes Bahnen, die Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung sind (vergl. Abschnitt 3.1.5)⁶⁵⁾. Durch Stöße mit neutralen Stoßpartnern kommt es zu einer teilweise ungerichteten Bewegung der Ladungsträger, die dadurch z. T. aus dem achsennahen Bereich ihrer Bildung und in Richtung auf die Wände des Quistors diffundieren und verloren gehen.

Zur Berechnung der Diffusionsverluste wird der Quistor in r-Richtung durch zylindrische Mantelflächen aufgeteilt. Die Differenz der Radien zweier Mantelflächen beträgt 2,5 mm. Dies entspricht ungefähr dem Radius der Ionenbahn¹⁶²⁾. Es existieren also vier Mantelflächen und vier Abteilungen $j=0,1,2,3$. Die fünfte Mantelfläche $j=4$ ist die Wand des Quistors. Alle in die Abteilung $j=4$ eintretenden Ionen sind verloren.

Zum Zeitpunkt $t=0$ befinden sich alle Ionen der Konzentration C_0 innerhalb des innersten, o. Zylinders. Die Konzentrationsänderung ΔC_j in jeder Abteilung j ist gegeben durch die Zahl der aus benachbarten Abteilungen eintretenden Ionen minus der Zahl der in benachbarte Abteilungen austretenden Ionen. Die Zahl der aus- und eintretenden Ionen ist proportional zur Teilchenzahl in der entsprechenden Abteilung und der Fläche des betreffenden Zylindermantels. Da diese Fläche durch

$$A_z = 2\pi r h$$

gegeben ist und $r=j \cdot \Delta r$ ist, wobei Δr der Abstand zweier Mantelflächen ist, folgt

$$A_z \propto j$$

Demnach ist nach dem 2. Fick'schen Gesetz in finiter Form für $j=1,2$

$$\Delta C_j = D \cdot \{j \cdot C_{j-1} + (j+1) \cdot C_{j+1} - j \cdot C_j - (j+1) \cdot C_j\} \cdot \Delta t / \Delta r^2 \quad (5)$$

für $j=0$

$$\Delta C_j = D \cdot (C_1 - C_0) \cdot \Delta t / \Delta r^2 \quad (59)$$

für $j=3$

$$\Delta C_j = D \cdot (3C_2 - 3C_3 - 4C_3) \cdot \Delta t / \Delta r^2 \quad (60)$$

und für $j=4$

$$\Delta C_j = D \cdot (4C_3) \cdot \Delta t / \Delta r^2 \quad (61)$$

Gleichung(60) gilt, da aus Abteilung $j=4$ keine Ionen nach Abteilung $j=3$ diffundieren können. Für jede Abteilung ist dann

$$C_j(t+\Delta t) = C_j(t) + \Delta C_j \quad (62)$$

mit der Randbedingung, daß

$$C_0(t=0) = C_a$$

und

$$C_j(t=0) = 0 \quad \text{für alle } j \neq 0.$$

Für jede Zeit t gilt

$$\sum_0^4 C_j = C_a$$

Da die Ionen durch den Ejektionspuls an der oberen Endkappe geradlinig auf die Ionenaustrittsöffnung hin beschleunigt werden und diese einen Durchmesser von 3,5 mm besitzt, werden nur Ionen aus der Abteilung $j=0$, die einen Durchmesser von 5 mm hat mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Ionen aus Abteilungen $j>0$ werden auf die untere Endkappe beschleunigt und gehen verloren.

Somit besteht für das Intensitätsverhältnis des Ionensignals zu den Zeiten $t_s=t$ und $t_s=0$ folgende Proportionalität:

$$I_t/I_0 = C_0(t)/C_a \quad (63)$$

Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D lassen sich also mit Hilfe der Gleichungen(58-62) zeitabhängige Ionenintensitäten und damit Verlustraten durch Diffusion berechnen.

Der Einfluß des RF-Feldes kann vernachlässigt werden, da es sich gegenüber der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen (im ms-Bereich) schnell ändert ($v \approx 500$ kHz) und damit im zeitlichen Mittel verschwindet.

Der Diffusionskoeffizient kann McIVER¹⁶²⁾ zufolge als

$$D = k_L \cdot l^2 \cdot n/V \quad (64)$$

geschrieben werden¹⁶³⁾. Hierbei ist k_L die Langevin'sche Ion/Molekül-Stoßrate, l die Schrittweite für die Deplazierung eines Ions in jedem Stoß und n/V die Teilchendichte der neutralen Stoßpartner.

Die Langevin'sche Stoßrate ist gegeben durch¹⁶⁵⁾

$$k_L = q \cdot e \cdot (\pi \alpha / \epsilon \mu)^{1/2} \quad (65)$$

mit e als Elementarladung, α als Polarisierbarkeit des neutralen Moleküls, μ als reduzierte Masse der Stoßpartner und q als Ladungszahl des Ions, sowie ϵ als Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Die charakteristische Länge l wird in Anlehnung an McIVER¹⁶²⁾ dem Bahnradius der Ionenbahn gleichgesetzt:

$$l = v/\Omega \quad (66)$$

v ist die Geschwindigkeit und Ω die Kreisfrequenz der Ionenbewegung. Die Geschwindigkeit v wird mit der Gleichung für die kinetische Energie der Ionen berechnet^{65), 77)}.

$$E_{\text{kin}} = \frac{e \cdot v_0^2}{4\pi \cdot r_0^2 \cdot \omega^2} \quad (67)$$

Es wird nur die Geschwindigkeitskomponente in Diffusionsrichtung, also die r-Komponente berücksichtigt, so daß

$$v_r^2 = 2/3 \cdot v_{\text{ges}}^2$$

und

$$1 = v_r / \Omega \quad (66a)$$

Die Frequenz der Ionenbewegung ist gegeben durch⁶⁵⁾

$$\Omega = \beta \cdot \omega / 2 \quad (68)$$

mit

$$\beta = -a/2 + q^2/8 \quad (69)$$

Unter der Annahme gleichschneller Diffusion in r- und z-Richtung erhält man die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_n aus der Geschwindigkeitskonstanten k_n^r in r-Richtung durch

$$k_n = 1,5 \cdot k_n^r \quad (70)$$

Tab. 15 zeigt die Langevin'schen Stoßraten, die mit Gleichung (65) und den Polarisierbarkeiten von Xe, Ar und CO₂^{166), 167)} erhalten wurden.

In Tab. 16 sind die mit der oben beschriebenen Methode und den gemachten Annahmen berechneten Geschwindigkeitskonstanten

für den nichtreaktiven Ionenverlust der untersuchten Gase aus dem Quistor aufgeführt.

Tab. 15. Langevin'sche Stoßraten der Ionen/Molekülsysteme Xe^+/Xe , Ar^+/Ar und $\text{CO}_2^+/\text{CO}_2$

System	$k_L/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Xe^+/Xe	$5,79 \cdot 10^{-16}$
Ar^+/Ar	$6,70 \cdot 10^{-16}$
$\text{CO}_2^+/\text{CO}_2$	$8,15 \cdot 10^{-16}$

Tab. 16. Geschwindigkeitskonstanten k_n für Ionenverlust nach dem Diffusionsmodell

System	$k_n/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Xe^+/Xe	$7,17 \cdot 10^{-17}$
Ar^+/Ar	$5,84 \cdot 10^{-17}$
$\text{CO}_2^+/\text{CO}_2$	$6,77 \cdot 10^{-17}$

Ein Vergleich mit den experimentellen Werten (Tab. 14) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die größte Abweichung ergibt sich für CO_2^+ . Hier verhalten sich der experimentelle zum theoretischen Wert wie 0,56:1. Für Ar^+ und Xe^+ betragen diese Verhältnisse 1,17 und 0,93.

Die Vergleiche zeigen, daß die nichtreaktiven Ionenverluste von Clusterionen mit Hilfe dieser Methode sehr gut abgeschätzt werden können und somit eine Unterscheidung von nichtreaktiven und reaktiven Intensitätsabnahmen möglich ist.

4.6.3 Zerfallsgeschwindigkeiten von CO₂-Clusterionen¹⁷⁹⁾

Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten für die Clusterionen (CO₂)₂⁺, (CO₂)₃⁺ und (CO₂)₄⁺ wurden mit der in Abschnitt 4.6.2.1 beschriebenen Methode gemessen. Dabei wurde, wie in Abschnitt 4.6.1 erläutert, durch Anlegen einer Gleichspannung an die Quistor-Ringelektrode der Speicherbereich gegen höhere Massen so begrenzt, daß bei der Untersuchung des Ions (CO₂)_N⁺ das Ion (CO₂)_{N+1}⁺ gerade nicht gespeichert wurde.

Tab. 17 zeigt die gemessenen Verlustkonstanten bei verschiedenen CO₂-Hintergrunddrucken.

Tab. 17. Geschwindigkeitskonstanten für Verlust der Ionen (CO₂)_N⁺ (N=2,3,4) bei verschiedenen CO₂-Drucken p₃. k in Einheiten von s⁻¹.

p ₃ /mbar	N=2	N=3	N=4
2,1·10 ⁻⁶	0*	38,2 ±2	67,1 ±6
4,9·10 ⁻⁶	0*	52,3 ±3	92,7±12
7,0·10 ⁻⁶	0*	60,1 ±2	106,0±20
2,1·10 ⁻⁵	9,4 ±4	152,0±20	184,0±30
4,9·10 ⁻⁵	42,3 ±6	267,0±20	

*: nicht meßbar

Die Ergebnisse für N=2 lagen für niedrige Drücke (p₃<7·10⁻⁶mbar) um k=0 und wiesen sehr starke Streuungen auf. Die Zerfallskonstante für N=4 bei p₃=4,9·10⁻⁵mbar war wegen der geringen Signalintensität bei diesem Druck nicht meßbar.

In Abb. 29 sind für die drei Clusterionen die Verlustraten gegen den Druck p_3 aufgetragen.

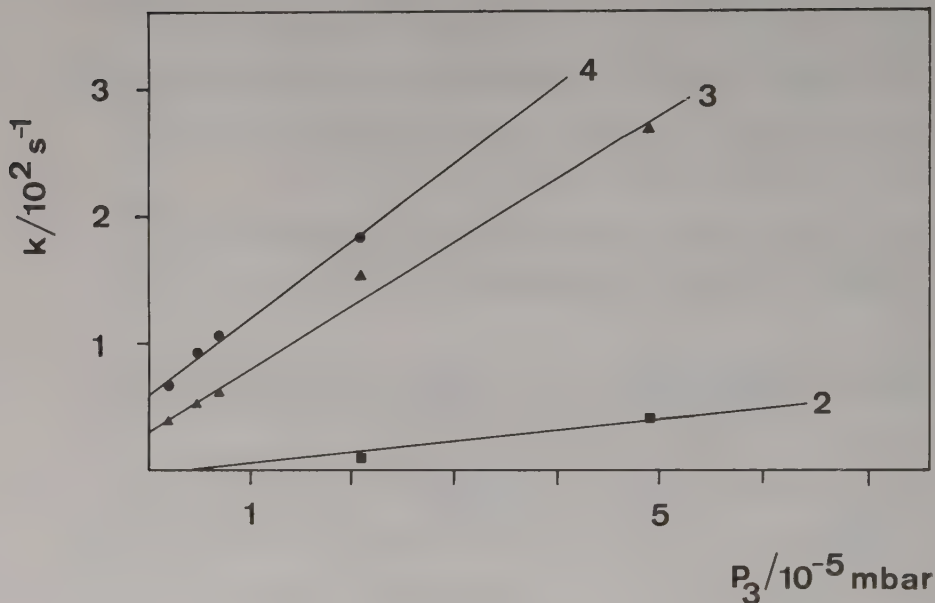


Abb. 29. Geschwindigkeitskonstanten k für den Verlust von von Clusterionen mit $N=2$ (■), $N=3$ (▲) und $N=4$ (●) gegen den Druck p_3

Die Geraden gehorchen der allgemeinen Gleichung:

$$k = k^{\text{uni}} + k^{\text{bi}} \cdot p_3 \quad (71)$$

wobei k^{uni} ein unimolekularer Anteil ist, der aus dem Schnittpunkt der auf $p_3=0$ extrapolierten Geraden mit der k -Achse ermittelt werden kann. Die lineare Regression liefert k^{uni} und k^{bi} für alle Clusterionen (s. Tab. 18).

Tab. 18. Unimolekulare und bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten k^{uni} und k^{bi} für CO_2 -Clusterionen

Ion	$k^{\text{uni}}/\text{s}^{-1}$	$k^{\text{bi}}/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$(\text{CO}_2)_2^+$	0	$3,64 \cdot 10^{-17}$
$(\text{CO}_2)_3^+$	30,8	$2,05 \cdot 10^{-16}$
$(\text{CO}_2)_4^+$	60,4	$2,47 \cdot 10^{-16}$

Es muß bedacht werden, daß der Wert für $N=2$ wegen der geringen Zahl von Datenpunkten unsicher ist.

Mit der in Abschnitt 4.6.2.2 beschriebenen Methode lassen sich die zu erwartenden Geschwindigkeitskonstanten des nichtreaktiven Ionenverlustes abschätzen. Tab. 19 zeigt diese Ergebnisse zusammen mit den nach Gleichung (59) berechneten Langevin'schen Stoßraten.

Tab. 19. Langevin'sche Stoßraten k_L und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für nichtreaktiven Ionenverlust k_n von Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ ($N=2,3,4$) mit CO_2 als Stoßgas

N	$k_L/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_n/\text{m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2	$7,06 \cdot 10^{-16}$	$6,77 \cdot 10^{-17}$
3	$6,66 \cdot 10^{-16}$	$5,81 \cdot 10^{-17}$
4	$6,44 \cdot 10^{-16}$	$5,25 \cdot 10^{-17}$

Die zu erwartenden nichtreaktiven Ionenverluste sind 21% für $N=4$, 28% für $N=3$ und 186% für $N=2$ des experimentell be-

stimmten Wertes für die jeweilige bimolekulare Geschwindigkeitskonstante (s. Tab. 18). Für $(\text{CO}_2)_3^+$ und $(\text{CO}_2)_4^+$ werden die bimolekularen Verlustraten also zum größten Teil durch reaktive Prozesse, d. h. stoßinduzierte Dissoziationsreaktionen hervorgerufen.

Dagegen lassen die Ergebnisse für N=2 nicht auf Stoßaktivierungsprozesse schließen. Hier scheinen offenbar nur nichtreaktive Ionenverluste vorzuliegen, die mit gleicher Geschwindigkeit wie beim CO_2^+ -Monomerion ablaufen.

Die unimolekularen Zerfallsraten (Tab. 18) sind als obere Grenzen anzusehen. Da der Druck im Quistor bzw. in der Nähe der Molekularstrahlachse wahrscheinlich größer als am Meßpunkt ist (s. Abb. 3, Flansch 6), können die Achsenabschnitte bei Zugrundelegung des wahren Druckes im Quistor bei niedrigeren Werten für k^{uni} liegen (s. Abb. 29).

Die Ergebnisse aus Abb. 29 und den Tab. 17-19 sowie aus Abschnitt 4.6.1 kann man wie folgt zusammenfassen:

Die Clusterionen $(\text{CO}_2)_{2,3,4}^+$ sind im Millisekundenbereich erstaunlich stabil. Unimolekulare Zerfallsraten liegen für N=3 und N=4 im Bereich von 10^1 s^{-1} . Dabei ist k^{uni} für N=4 größer als für N=3. Das Dimerion zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine unimolekularen Zerfälle. Druckabhängige Verlustvorgänge sind für N=3 und 4 zum größten Teil auf stoßaktivierte Zerfallsreaktionen zurückzuführen. Die Geschwindigkeitskonstante für den stoßinduzierten Zerfall ist für N=4 geringfügig größer als für N=3. Das Dimerion zeigt keine stoßinduzierten Dissoziationen. Fragmentionen lassen sich im Millisekunden-Zeitfenster nicht nachweisen.

4.6.4 Zusammenfassende Diskussion

Das interessanteste Ergebnisse der im Abschnitt 4.6 beschriebenen Experimente ist die extrem lange Lebensdauer von Clusterionen im Millisekunden-Bereich. Nach Kenntnis des Autors sind die nachgewiesenen Lebensdauern bis 40 ms die längsten bisher experimentell beobachteten.

Die in Abschnitt 4.1 diskutierten Ergebnisse lassen darauf schließen, daß auch im Zeitbereich $t < 10^{-5}$ s Verdampfungsreaktionen ablaufen.

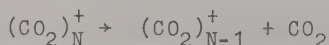
Offenbar sind die beobachteten langlebigen Clusterionen keine Primärionen, die noch ihre volle Anregungsenergie aus dem Ionisationsprozeß besitzen. Wahrscheinlich sind es Zerfallsprodukte größerer Cluster mit relativ geringen Anregungsenergien, die außerdem durch Freisetzung kinetischer Energie bei vorausgegangenen Verdampfungsreaktionen "abgekühlt" und stabilisiert sind^{91),92)}.

Diese Folgerung wird durch die Tatsache unterstützt, daß im Millisekunden-Bereich keine Fragmentionen $(\text{CO}_2)_{N-1}\text{X}^+$ ($\text{X}=\text{CO}, \text{O}$) und $(\text{CO}_2)_{N-2}\text{O}_2^+$ beobachtet werden können. Da diese nur aus hochangeregten Clusterionen entstehen können, sind für sie wesentlich kürzere Lebensdauern zu erwarten. Fragmentionen müßten also instabiler sein als Clusterionen. Da einerseits nach Flugzeiten von etwa 10^{-5} s Fragmentionen nachgewiesen werden, andererseits nach einer Speicherzeit von 10^{-3} s im Quistor keine Fragmentionen detektiert werden, sind offenbar die Lebensdauern der langlebigsten Fragmentionen um einen

Faktor von 10^2 bis 10^3 geringer als die der langlebigsten Clusterionen.

Nach den im letzten Abschnitt in Tab. 18 gezeigten Ergebnissen gibt es für Clusterionen zwei Zerfallsmöglichkeiten: stoßinduzierte Dissoziation und unimolekularer Zerfall. Selbst im Millisekunden-Zeitbereich werden Zerfallsreaktionen von Trimer- und Tetramerionen beobachtet. Das Dimerion erleidet dagegen keine unimolekularen oder stoßinduzierten Verlustreaktionen. Dies mag an der im Vergleich zu größeren Clusterionen hohen intermolekularen Bindungsenergie des $(\text{CO}_2)_2^+$ liegen ($0,51 \text{ eV}$)²¹). Somit wäre das Dimerion als "stabiles" Endprodukt einer Serie von Zerfallsreaktionen angeregter Clusterionen zu verstehen.

Die von $N=3$ nach $N=4$ zunehmende unimolekulare Zerfallsrate beruht zum einen auf der mit zunehmender Clustergröße abnehmenden Energie für die Reaktion



Weiterhin kann auch ein statistisches Argument bei der Erklärung dieses Ergebnisses helfen. Die Geschwindigkeit des CO_2 -Verlustes hängt (vergl. Abschnitte 4.3-4.5) von der Geschwindigkeit des Energietransfers vom Molekülion zum Restcluster ab. Die Energie wird dabei von einem intramolekularen auf intermolekulare Schwingungsmoden oder auf Rotationsfreiheitsgrade übertragen. Die Wahrscheinlichkeit des $V \rightarrow T$ -Prozesses sollte u. a. auch von der Zahl der vorhandenen intermolekularen Freiheitsgrade abhängen. Da diese mit der Größe des Clusterions zunimmt, sollte der Energietransfer

ebenfalls mit zunehmender Clustergröße schneller werden.

Stoßinduzierte und metastabile unimolekulare Zerfallsreaktionen von Clusterionen sind bisher wenig untersucht¹⁰⁷⁾. MÄRK et. al.¹⁶⁸⁻¹⁷¹⁾ konnten durch eine Ionendeflektions-technik zwischen stoßinduzierten und unimolekularen Zerfällen im doppelfokussierenden Massenspektrometer unterscheiden. Es konnten unimolekulare metastabile Dissoziationen von Ionen wie $(\text{NH}_3)_3^+$, Ar_3^+ , ArN_2^+ , ArN_4^+ , Ar_2N_2^+ und N_4^+ nachgewiesen werden. Interessant ist das mit den hier genannten Ergebnissen übereinstimmende Resultat, daß das $(\text{CO}_2)_2^+$ -Ion keine unimolekularen metastabilen Zerfälle zeigt. Dies gilt für das Zeitfenster von 10^{-6} bis 10^{-3} s^{169), 170)}.

Für die Reaktionen



konnten Geschwindigkeitskonstanten für den metastabilen Zerfall geschätzt werden. Es ergaben sich Werte von $k \approx 7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ für (71)¹⁷²⁾, $k \approx 100 \text{ s}^{-1}$ für (72)¹⁶⁸⁾ und $k \approx 65 \text{ s}^{-1}$ für Reaktion (73)¹⁶⁸⁾. Die Zerfallsraten für die beiden letzten Reaktionen sind in der gleichen Größenordnung wie die hier für $(\text{CO}_2)_3^+$ und $(\text{CO}_2)_4^+$ gemessenen.

STEPHAN und MÄRK¹⁶⁸⁾ schlossen aus den langsamen Zerfällen von ArN_2^+ auf die Nichtanwendbarkeit statistischer Theorien für solche Dissoziationsreaktionen (vergl. Abschnitt 4.3). Es wurden Mechanismen wie Prädissoziation, die bei schwach gekoppelten Oszillatoren langsam verlaufen kann (Abschn 4.3),

und Tunnelvorgänge durch Dissoziationsbarrieren angenommen.

Die in Tab. 18 zusammengefaßten Ergebnisse für stoß-induzierte Zerfälle der Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ zeigen, daß das Dimerion des CO_2 keine stoßaktivierten Dissoziationsreaktionen eingeht. MÄRK et. al.^{169), 170)} fanden für $(\text{CO}_2)_2^+$ stoßinduzierte Zerfallskanäle, allerdings bei relativen kinetischen Energien im keV-Bereich. Bei den hier durchgeführten Versuchen im Quistor wurden typische kinetische Energien von 1-3 eV erreicht. Offenbar sind wegen der relativ großen Bindungsenergie des Dimerions hohe kinetische Energien erforderlich, um einen Bindungsbruch bei einem Ion/Molekülstoß hervorzurufen zu können.

Die bimolekularen Zerfallsraten von $(\text{CO}_2)_3^+$ und $(\text{CO}_2)_4^+$ sind um einen Faktor von 0,31 bzw. 0,38 kleiner als die errechneten Langevin'schen Stoßraten (s. Tab. 18 und 19). Demzufolge führt etwa jeder dritte Stoß zur Dissoziation. Der im Ionenkäfig herrschende Druck kann höher als der gemessene Druck sein. Die gemessenen Zerfallsraten sind daher obere Grenzen für die Effektivität der Stöße.

Interessanterweise beträgt das Verhältnis der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten von $(\text{CO}_2)_4^+$ und $(\text{CO}_2)_3^+$

$$k_4^{\text{bi}}/k_3^{\text{bi}} = 1,205$$

Dies stimmt sehr gut mit dem Verhältnis der geometrischen Querschnitte der Clusterionen, die durch

$$\sigma_N = \sigma_1 \cdot N^{2/3} \quad (74)$$

gegeben sind, überein⁵⁵⁾. σ_N ist der Querschnitt des kugel-

förmig angenommenen Clusters der Größe N, σ_1 der Querschnitt des Monomers. Das Verhältnis der geometrischen Querschnitte von Clusterionen mit N=4 und N=3 beträgt also

$$\sigma_4/\sigma_3 = (4/3)^{2/3} = 1,211$$

verglichen mit 1,205 für das Verhältnis der Zerfallsraten. Allerdings könnte die Übereinstimmung unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler zufällig sein.

Stoßinduzierte Zerfallsprozesse wurden für Clusterionen wie $(\text{NH}_3)_3^+$, $(\text{NH}_3)_3\text{H}^+$, Ar_3^+ , ArN_2^+ , ArN_4^+ , Ar_2N_2^+ und $\text{N}_4^{+170)}$ und $(\text{H}_2\text{O})_N\text{H}^{+173)}$ untersucht. MÄRK et. al.¹⁷⁰⁾ geben keine quantitativen Ergebnisse für die Kinetiken der Reaktionen an. DAWSON¹⁷³⁾ erhielt bei Stoßaktivierungsmessungen an protonierten Wasserclustern¹⁷³⁾ mit Argonatomen bei kinetischen Energien von 24 eV Reaktionsquerschnitte für die Abspaltung eines Wassermoleküls von $2,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ für $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$.

Die für $(\text{CO}_2)_3^+$ und $(\text{CO}_2)_4^+$ erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich mit

$$v \cdot \sigma = k^{\text{bi}} \quad (75)$$

wobei v die nach Gleichung (67) erhaltene relative Teilchen-Geschwindigkeit ist¹⁶⁵⁾ auf Reaktionsquerschnitte σ von $1,71 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (N=4) und $1,29 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ (N=3) umrechnen, die unter dem für $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ ermittelten Wert liegen. Dies mag an der geringeren relativen kinetischen Energie im Falle der CO_2 -Clusterionen liegen. Für Wasserclusterionen¹⁷³⁾ und $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ -Ionen¹⁷⁴⁾ wurde eine Zunahme der Reaktionsquerschnitte für Stoßaktivierungsprozesse bei Zunahme der Clustergröße, bei ansteigender innerer Energie der Ionen und mit abnehmender

Dissoziationsenergie der Clusterionen beobachtet. Diese Resultate stehen im Einklang mit den hier erhaltenen Ergebnissen.

4.7 Ionen/Molekül-Reaktion von CO_2 -Clusterionen mit Wasser

CO_2 -Clusterionen gehen, wie in Abschnitt 4.6 diskutiert, bimolekulare Zerfallsreaktionen mit neutralen Stoßpartnern ein. Das wirft die Frage nach möglichen Ionen/Molekül-Reaktionen auf, die zur Bildung neuer Clusterionen führen können. Solche Assoziationsreaktionen mit der Bildung von Clusterionen treten in Hochdruckionenquellen von Massenspektrometern auf^(6),9),107).

Für die Untersuchung von möglichen Anlagerungsreaktionen wurde H_2O als Reaktionspartner gewählt. Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ wurden wie oben beschrieben im Quistor gespeichert. Über das Leckventil an der dritten Pumpkammer wurde Wasserdampf eingelassen.

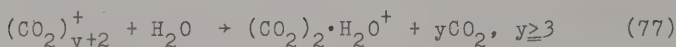
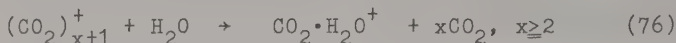
Bereits bei niedrigen Wasserpartialdrucken von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar können Ionen/Molekül-Assoziationsprodukte nachgewiesen werden. Es handelt sich um Ionen der Massen $m/z=62$ und mit sehr geringer Intensität $m/z = 106$. Das Hauptprodukt ist also das Ion $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$; daneben tritt $(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ auf. Weitere Reaktionsprodukte können nicht nachgewiesen werden.

Eine Reaktion von Wasserionen mit neutralen Clustern kann ausgeschlossen werden, da unter den gewählten Bedingungen Ionen der Masse $m/z = 18$ nicht gespeichert werden

Das Signal des Ions $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ verschwindet bei Begrenzung des Speicherbereiches (s. Abschnitt 3.1.5) auf Clusterionen $(\text{CO}_2)_N^+$ mit $N < 3$. Beschränkt man die Größe der gespeicherten Clusterionen durch Anlegung einer Gleichspannung auf CO_2^+ oder auf

CO_2^+ und $(\text{CO}_2)_2^+$, so entstehen keine Produktionen $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$. Die Ionen $(\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ verschwinden bereits bei der Entfernung des Clusterions $(\text{CO}_2)_5^+$ aus dem Bereich speicherbarer Massen.

Somit kann für die Entstehung der beiden beobachteten Wasseraddukte auf folgende Reaktionen geschlossen werden.



Die Erklärung für dieses Verhalten ist einfach:

Die bei der Assoziationsreaktion freiwerdende Bindungsenergie kann nur durch Abspaltung monomerer CO_2 -Einheiten abgeführt werden, um das entstandene Addukt zu stabilisieren. Offenbar ist dazu der Verlust von mindestens zwei bzw. drei CO_2 -Molekülen erforderlich.

Unter den Bedingungen einer Hochdruckionenquelle kann die freiwerdende Bindungsenergie über Stöße mit neutralen Partnern abgeführt werden. Diese stabilisierenden Stoßpartner stehen bei den hier herrschenden niedrigen Drucken jedoch nicht zur Verfügung.

Abb. 30 zeigt die in willkürlichen Einheiten angegebene zeitabhängige Peakintensität des $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ -Ions für verschiedene Wasser-Partialdrucke $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Der bimodale Verlauf der Kurven verdeutlicht, daß das Produktion $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selbst weiterreagiert, also nur ein Zwischenprodukt darstellt. Die Weiterreaktion kann entweder ein unimolekularer oder ein stoßinduzierter

Zerfall in CO_2 und H_2O^+ oder CO_2^+ und H_2O sein. Weiterhin sind konsekutive Assoziationsreaktionen mit CO_2 oder H_2O denkbar, die ihrerseits zu weiteren Dissoziationen führen können^{175), 176), 178)}.

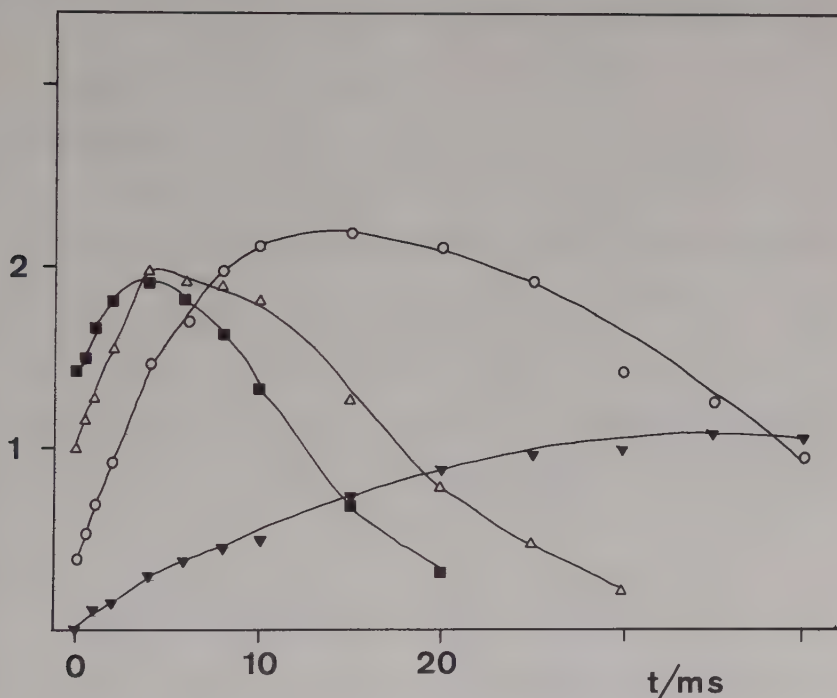
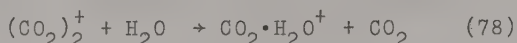


Abb. 30. Zeitabhängige Intensität des Ions $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^+$ bei H_2O -Partialdrucken von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar (▼), $3 \cdot 10^{-6}$ mbar, (○), $6 \cdot 10^{-6}$ mbar (△) und $9 \cdot 10^{-6}$ mbar (■)

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Entstehung und das Verschwinden des Ions aus den in Abb. 30 gezeigten Zeitabhängigkeiten der Peakintensitäten ist nicht möglich, da aus den Peakhöhen nicht auf absolute Ionenzahlen

geschlossen werden kann und die Ausgangskonzentrationen der Eduktionen nicht gemessen werden können.

Im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen konnten RAKSHIT und WARNECK^{175), 176)} die Bildung des interessanten Produktions durch die Reaktion



nachweisen. Sie verläuft mit einer Geschwindigkeitskonstanten $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁷⁵⁾. Der Widerspruch zwischen beiden experimentellen Ergebnissen kann durch unterschiedliche Drucke während der Reaktion verursacht sein. Die Reaktion wurde von RAKSHIT und WARNECK in einer Driftröhre bei einem Druck von 0,29 Torr durchgeführt. Im Gegensatz zu den hier angewandten Drucken von $p \approx 10^{-6}$ bis 10^{-5} mbar können in der Driftröhre Dreikörperstöße erfolgen. Die Reaktion (78) liefere dann wie folgt ab:



Dies würde mit der Reaktion



übereinstimmen, die ebenfalls beobachtet wurde und eine Geschwindigkeitskonstante von $2,1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweist¹⁷⁵⁾.

Ohne dritten Stoßpartner, unter ICR-Bedingungen, erhält man

als Produkte H_2O^+ , HCO_2^+ , CO_2 und $\text{OH}^{177)}$. Das Dimerion $(\text{CO}_2)_2^+$ geht eine ganze Reihe von Ionen/Molekül-Dissoziationsreaktionen ein, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Reaktionspartner sind Moleküle wie H_2 , CH_4 , O_2 , NH_3 , CS_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O und viele andere^{175),176),178)}.

5 Schlußbemerkungen

Die Arbeit hat deutlich gemacht, daß die Untersuchung der Reaktivität und der Eigenschaften von Clusterionen aus einem Molekularstrahl mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden schwierig ist. Die Probleme sind vor allem die nicht genau bekannte Clusterverteilung im Strahl und die vielfältigen Reaktionen, die sich im Massenspektrum nur indirekt bemerkbar machen. Zudem lassen sich gleichartige Dissoziationsreaktionen wie Verdampfungsreaktionen nicht ohne Weiteres unterscheiden. Somit ist die Reaktivität eines Clusterions bestimmter Größe nur indirekt zu studieren.

Dennoch haben die vorliegenden Ergebnisse gezeigt, daß die Reaktivität von CO_2 -Clustern nach der Ionisation durch fünf unterschiedliche Prozesse charakterisiert wird:

1. Unimolekulare Dissoziation unter Bruch intermolekularer Bindungen
2. Unimolekulare Dissoziation unter Bruch intramolekularer Bindungen
3. Intracuster-Ionen/Molekül-Reaktion
4. Stoßinduzierte Dissoziation in Ionen/Molekül-Stößen
5. Ionen/Molekül-Reaktionen von Clusterionen unter Bildung neuer Assoziationsprodukte

Dabei deuten die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1 darauf hin, daß die Verdampfung der zum Teil hochangeregten Clusterionen überraschend langsam verläuft, so daß nur wenige Dissoziations-schritte erfolgen können. Das führt dazu, daß einige Clusterionen, die wahrscheinlich durch zuvor stattgefundene Zerfalls-

reaktionen stabilisiert wurden, Lebensdauern im 10^{-2} s-Bereich zeigen, wie durch die Experimente mit Clusterionen im Quistor demonstriert werden konnte.

Diese unerwartete Stabilität der Clusterionen gegenüber Verdampfungsreaktionen steht in engem Zusammenhang mit dem Auftreten eines zweiten unimolekularen Zerfallskanals: der Spaltung kovalenter Bindungen. Wie die RRKM-Rechnungen ergeben, kann die Bildung von Fragmentionen nur durch nicht-statistische Energieverteilung im Clusterion und langsame Energietransferprozesse vom Molekülion zum Restcluster ermöglicht werden.

Damit existiert eine gemeinsame Ursache der beiden unerwarteten Resultate: Die wenig effiziente Übertragung von Schwingungsenergie auf intermolekulare Freiheitsgrade ermöglicht sowohl den Bruch kovalenter Bindungen bei gleichzeitiger Erhaltung schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkungen als auch die langen Lebensdauern von Clusterionen.

Ein anderer Mechanismus zur Anregung eines Clusterions ist dagegen sehr viel effektiver für die Auslösung von Zerfallsreaktionen. Die stoßinduzierte Dissoziation durch Stöße mit neutralen Spezies erfolgt mit einer Effektivität von ungefähr $1/3$ bezogen auf die Langevin'sche Stoßrate. Offenbar ist hier der Anregungsprozeß nicht auf einen Baustein des Clusters beschränkt, sondern betrifft vielmehr das gesamte Agglomerat oder große Teile davon.

In dieser Hinsicht verhält sich das Cluster damit ähnlich wie eine Flüssigkeit oder ein Festkörper (vergl. z. B. Vorgänge

FAB oder SIMS). Auch die wahrscheinliche Existenz von "Phasenübergängen", die die Geschwindigkeit des Energietransfers im Clusterion beeinflussen, deuten auf die Übergangsstellung der Cluster zwischen der Gasphase und der kondensierten Materie hin.

Dieser Eindruck wird vervollständigt durch die Beobachtung clustergrößenabhängiger Fragmentationenintensitäten, die den Einfluß von Solvatschaleneffekten auf die Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktionen widerspiegeln. Schließlich wird ein Einfluß der Solvatation auf die Reaktivität des O^+ -Ions bezüglich einer Intracluster-Ionen/Molekül-Reaktion mit CO_2 -Nachbarn im Cluster beobachtet.

Außerdem wird eine Analogie zwischen einem Ionen/Molekül-Komplex (wie $O^+ \cdot CO_2$), also einem Clusterion, und dem Übergangszustand einer Ionen/Molekül-Reaktion sichtbar.

Die Produktion von Assoziaten mit H_2O deutet auf ein Analogon von Anlagerungsreaktionen von Clusterionen mit Assoziationsreaktionen unter Beteiligung von energieabführenden dritten Stoßpartnern hin. Im Falle von Clusterionen wird die Bindungsenergie des Adduktes durch Verdampfung von Monomeren bewirkt. Dies eröffnet die Möglichkeit von Ionen/Molekül-Anlagerungsreaktionen unter den Bedingungen niedrigen Druckes, ohne daß das Produkt durch nachfolgende intramolekulare Zerfälle stabilisiert werden muß. Es wird also der hohe Druck durch die hohe Teilchendichte am reagierenden Ion im Cluster ersetzt.

6 Literaturverzeichnis

1. A. W. CASTLEMAN, P. M. HOLLAND, R. G. KEESEE, J. Chem. Phys. 68, 1760 (1978)
2. A. W. CASTLEMAN, P. M. HOLLAND, R. G. KEESEE, Radiat. Phys. Chem. 20, 57 (1982)
3. A. W. CASTLEMAN, P. M. HOLLAND, D. M. LINDSAY, K. I. PETERSON, J. Am. Chem. Soc. 100, 6039, (1978)
4. A. W. CASTLEMAN, P. M. HOLLAND, P. M. HUNTON, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 866 (1982)
5. A. W. CASTLEMAN, I. N. TANG, H. R. MUNKELWITZ, Science 173, 1025 (1970)
6. A. W. CASTLEMAN, in: Kinetic of Ion/Molecule Reactions, P. AUSLOOS (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1979, S. 295
7. A. W. CASTLEMAN, Chem. Phys. Lett. 53, 560 (1978)
8. A. W. CASTLEMAN, I. N. TANG, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. 2 17, 392 (1972)
9. P. KEBARLE, in: Ion-Molecule Reactions, J. J. FRANKLIN (Hrsg.), Butterworths, London, 1972, Bd. 1, S. 315
10. P. KEBARLE, S. K. SEARLESS, Adv. Mass Spectrom. 4, 621 (1967)
11. P. KEBARLE, Ann. Rev. Phys. Chem. 28, 445 (1977)
12. P. KEBARLE, R. YAMDAGNI, K. HIRAOKA, T. B. McMAHON, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 19, 71 (1976)
13. R. G. KEESEE, N. LEE, A. W. CASTLEMAN, J. Chem. Phys. 73, 2195 (1980)
14. A. J. STACE, A. K. SHUKLA, J. Am. Chem. Soc. 104, 5314 (1982)
15. A. J. STACE, C. MOORE, J. Phys. Chem. 86, 3681 (1982)
16. A. J. STACE, J. Am. Chem. Soc. 106, 2306 (1984)
17. A. J. STACE, C. MOORE, J. Am. Chem. Soc. 105, 1814 (1983)
18. A. J. STACE, J. Phys. Chem. 87, 2286 (1983)

19. K. STEPHAN, J. H. FUTRELL, K. I. PETERSON, A. W. CASTLEMAN, T. D. MÄRK, J. Chem. Phys. 77, 2408 (1983)
20. K. STEPHAN, J. H. FUTRELL, K. I. PETERSON, A. W. CASTLEMAN, H. E. WAGNER, N. DJURIC, T. D. MÄRK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 44, 167 (1982)
21. S. H. LINN, C. Y. NG, J. Chem. Phys. 75, 4921 (1981)
22. S. H. LINN, Y. ONO, C. Y. NG, J. Chem. Phys. 74, 3342 (1981)
23. Y. ONO, S. H. LINN, W.-B. TZENG, C. Y. NG, J. Chem. Phys. 80, 1482 (1984)
24. Y. ONO, S. H. LINN, H. E. PREST, M. E. GROSS, C. Y. NG, J. Chem. Phys. 73, 2523 (1980)
25. O. F. HAGENA, in: Gas Dynamics, P.P. WEGENER (Hrsg.), M. Dekker, New York, 1974, S. 93
26. G. ROMANOWSKI, Diplomarbeit, Universität Bremen, 1983
27. A. J. STACE, A. K. SHUKLA, Chem. Phys. Lett. 85, 157 (1982)
28. A. J. STACE, A. K. SHUKLA, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 36, 119 (1980)
29. G. G. JONES, J. W. TAYLOR, J. Chem. Phys. 68, 1768 (1978)
30. P. M. DEHMER, S. T. PRATT, J. Chem. Phys. 77, 4804 (1982)
31. P. M. DEHMER, J. Chem. Phys. 76, 1263 (1982)
32. K. B. COOK, J. W. TAYLOR, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 35, 259 (1980)
33. K. H. FUNG, W. E. HENKE, T. R. HAYS, H. C. SELZLE, E. W. SCHLAG, J. Phys. Chem. 85, 3560 (1981)
34. P. M. DEHMER, S. T. PRATT, J. Chem. Phys. 76, 843 (1982)
35. S. T. PRATT, P. M. DEHMER, J. Chem. Phys. 76, 3433 (1982)
36. S. T. CEYER, P. W. TIEDEMANN, C. Y. NG, B. H. MAHAN, Y. T. LEE, J. Chem. Phys. 70, 2138 (1979)
37. S. LEUTWYLER, U. EVEN, J. JORTNER, J. Chem. Phys. 79, 5769 (1983)
38. K. Y. CHOO, H. SHINOHARA, N. NISHI, Chem. Phys. Lett. 95, 102 (1983)

39. D. G. LEOPOLD, V. VAIDA, J. Am. Chem. Soc. 105, 6809 (1983)
40. J. SILBERSTEIN, N. OKUMICHI, R. D. LEVINE, J. Phys. Chem. 88, 4952 (1984)
41. D. S. SQUIRE, R. B. BERNSTEIN, J. Phys. Chem. 88, 4944 (1984)
42. T. E. GOUGH, R. E. MILLER, G. J. SCOLES, J. Chem. Phys. 69, 1588 (1978)
43. D. H. LEVY, Ann. Rev. Phys. Chem. 31 (1984)
44. U. EVEN, J. JORTNER, J. Chem. Phys. 78, 3445 (1983)
45. D. H. LEVY, Adv. Chem. Phys. 47, 323 (1981)
46. J. R. REIMERS, R. O. WATTS, Chem. Phys. 85, 83 (1984)
47. R. E. MILLER, R. O. WATTS, Chem. Phys. Lett. 105, 409 (1984)
48. R. E. MILLER, R. O. WATTS, A. DING, Chem. Phys. 83, 155 (1984)
49. G. T. FRASER, K. R. LEOPOLD, W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. 81, 2577 (1984)
50. P. M. FELKER, A. H. ZEWAIL, Chem. Phys. Lett. 94, 454 (1983)
51. G. D. STEIN, J. A. ARMSTRONG, J. Chem. Phys. 58, 1999 (1973)
52. O. ABRAHAM, S. S. KIM, G. D. STEIN, J. Chem. Phys. 75, 402 (1981)
53. J. FARGES, M. F. DE FERAUDY, B. RAOULT, G. TORCHET, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 211 (1984)
54. J. FARGES, M. F. DE FERAUDY, B. RAOULT, G. TORCHET, J. Chem. Phys. 78, 5067 (1983)
55. H. FALTER, O. F. HAGENA, W. HENKES, H. v. WEDEL, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4, 145 (1970)
56. W. HENKES, G. ISENBERG, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 5, 249 (1970)
57. A. J. STACE, C. MOORE, Chem. Phys. Lett. 96, 80 (1983)

58. A. DING, J. HESSLICH, Chem. Phys. Lett. 94, 54 (1984)
59. H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXLE, B. W. STEINOR, J. T. HERON,
J. Phys. Chem. Ref. Data 6 (1977), Suppl. 1
60. O. F. HAGENA, Surf. Sci. 106, 101 (1981)
61. E. BECKER, Gasdynamik, B. G. Teubner-Verlagsoges.,
Stuttgart, 1965, S. 75 f
62. J. ZIEREP, Theoretische Gasdynamik, Braunsche Hofbuch-
druck., Karlsruhe, 1976, S. 42 ff
63. J. B. ANDERSON, in: Gas Dynamics, P. P. WEGENER (Hrsg.)
M. Dekker, New York, 1974, S. 1
64. J. E. CAMPANA, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 33,
101 (1980)
65. P. H. DAWSON (Hrsg.), Quadrupole Mass Spectrometry and
its Applications, Elseviers, Amsterdam, 1976
66. P. H. DAWSON, N. R. WHETTEN, Dyn. Mass Spectrom. 2, 1
(1971)
67. R.-H. GABLING, G. ROMANOWSKI, K.-P. WANCZEK, Int. J.
Mass Spectrom. Ion Processes, im Druck
68. R. F. BONNER, J. E. FULFORD, R. E. MARCH, Int. J. Mass
Spectrom. Ion. Phys. 24, 255 (1977)
69. M.-N. BENILAN, C. AUDOIN, Int. J. Mass Spectrom. Ion
Phys. 11, 421 (1973)
70. R. E. MATHER, R. M. WALDREN, J. F. J. TODD, R. E. MARCH,
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 33, 201 (1980)
71. J. E. FULFORD, R. E. MARCH, R. E. MATHER, J. F. J. TODD,
R. M. WALDREN, Canad. J. Spectr. 25, 85 (1980)
72. B. B. LANGMUIR, R. V. LANGMUIR, H. SHELTON, R. F. WÜERKER,
U. S. Patent No. 3 065 640, 1962
73. R.-H. GABLING, Diplomarbeit, Universität Bremen
74. G. LAWSON, J. F. J. TODD, Chem. Brit. 8, 373 (1972)
75. J. E. FULFORD, R. E. MARCH, Int. J. Mass Spectrom. Ion
Phys. 30, 373 (1979)

76. J. E. FULFORD, R. E. MARCH, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 30, 39 (1979)
77. G. LAWSON, J. F. J. TODD, R. F. BONNER, Dyn. Mass Spectrom. 4, 39 (1976)
78. R.-H. GABLING, Dissertation, Universität Bremen, voraussichtlich 1986
79. F. P. LOSSING, A. W. TICKNER, W. A. BRYCE, J. Chem. Phys. 19, 245 (1951)
80. D. WILLIAMS (Hrsg.), Methods of Experimental Physics, Bd. 3, Molecular Physics, Teil B, Acad. Press, New York 1974, S. 579 ff
81. G. ROMANOWSKI, K.-P. WANCZEK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 62, 277 (1984)
82. G. ROMANOWSKI, K.-P. WANCZEK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, im Druck
83. O. F. HAGENA, W. OBERT, J. Chem. Phys. 56, 1793 (1972)
84. F. F. ABRAHAM, Homogeneous Nucleation Theory, Acad. Press, New York, 1974, S. 80 ff
85. H. KNOF, Massenspektrometrie von Kondensationskeimen in der Gasphase, Physik-Verl., Weinheim, 1974, S. 31 ff
86. G. S. SPRINGER, in: Advances in Heat Transfer, T. F. IRVINE (Hrsg.), Acad. Press, New York, 1978, S. 28
87. J. M. SOLER, N. GARCIA, O. ECHT, K. SATTler, E. RECKNAGEL, Phys. Rev. Lett. 49, 1857 (1982)
88. G. TORCHET, H. BOUCHIER, J. FARGES, M. F. DE FERAUDY, B. RAOULT, J. Chem. Phys. 81, 2137 (1984)
89. K. LEVSEN, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, Verl. Chemie, Weinheim, 1978 und weitere enthaltene Referenzen
90. J. M. SOLER, J. J. SAENZ, N. GARCIA, O. ECHT, Chem. Phys. Lett. 101, 71 (1984)
91. O. ECHT, S. MORGAN, P. D. DAO, R. J. STANLEY, A. W. CASTLEMAN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 217 (1984)

92. O. ECHT, D. KREISLE, M. KNAPP, E. RECKNAGEL, Chem. Phys. Lett. 108, 4016 (1984)
93. U. BUCK, H. MEYER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 254 (1984)
94. U. BUCK, H. MEYER, Phys. Rev. Lett. 52, 109 (1984)
95. H. S. W. MASSEY, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford University Press, London, 1969, Bd. 2, S. 1091 ff
96. O. F. HAGENA, W. HENKES, Z. Naturforsch. 20a, 1344 (1965)
97. O. ECHT, K. SATTLER, E. RECKNAGEL, Phys. Lett. 90a, 185 (1982)
98. A. K. SHUKLA, C. MOORE, A. J. STACE, Chem. Phys. Lett. 109, 384 (1984)
99. H. HELM, K. STEPHAN, T. D. MÄRK, D. L. HUESTIS, J. Chem. Phys. 74, 3844 (1981)
100. K. STEPHAN, T. D. MÄRK, H. HELM, Phys. Rev. 26a, 2981 (1982)
101. K. LEITER, W. RITTER, A. STAMATOVIĆ, K. STEPHAN, T. D. MÄRK, 10th Int. Conf. Mass Spectrom., 9.-13. Sept. 1985 Swansea, Großbritannien
102. G. ROMANOWSKI, K.-P. WANCZEK, Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie, 29./30.5 1985 Ettal, Oberbayern
103. G. ROMANOWSKI, K.-P. WANCZEK, 10th Int. Mass Spectrom. Conf., 9.-13. Sept 1985, Swansea, Großbritannien
- 32nd Annual Conf. Mass Spectrom. and Allied Topics, 27.5-1.6.1984, San Antonio, USA
- Bunsenkolloquium Hochtemperatur- Massenspektrometrie 19.10. 1984, Darmstadt
- First Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis, 18.11-21.11.1985, Peking, China
104. A. GROWE, J. W. Mc CONLEY, J. Phys. B 7, 349 (1974)
105. T. D. MÄRK, E. HILLE, J. Chem. Phys. 69, 2492 (1978)

106. A. STAMATOVIC, K. STEPHAN, T. D. MÄRK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 63, 37 (1985)
107. T. D. MÄRK, A. W. CASTLEMAN, Adv. At. Mol. Phys. 20, 65 (1985)
108. S. JAFFE, F. S. KLEIN, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 14, 458 (1974)
109. A. J. STACE, A. K. SHUKLA, J. Phys. Chem. 86, 865 (1982)
110. A. J. STACE, Chem. Phys. Lett. 99, 470 (1983)
111. A. J. STACE, J. Am. Chem. Soc. 106, 4380 (1984)
112. A. J. STACE, J. Am. Chem. Soc. 107, 755 (1985)
113. A. J. STACE, private Mitteilung
114. E. A. WALTERS, J. R. GROVER, J. K. NEWMAN, M. G. WHITE, Chem. Phys. Lett. 111, 190 (1984)
115. W. FORST, Theory of Unimolecular Reactions, Acad. Press, New York, 1979
116. P. J. ROBINSON, K. A. HOLBROOK, Unimolecular Reactions, J. Wiley + Sons, New York 1971
117. J. H. BEYNON, J. R. GILBERT, Application of Transition State Theory to Unimolecular Reactions, J. Wiley + Sons, New York 1984
118. siehe 89) S. 25ff
119. G. WHITTEN, B. S. RABINOVITCH, J. Chem. Phys. 38, 2466 (1963)
120. A. J. ILLIES, M. F. JARROLD, L. M. BASS, M. T. BOWERS, J. Am. Chem. Soc. 105, 5775 (1983)
121. G. HERZBERG, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton 1966
122. D. GANYACO, M. HORANI, S. LEACH, J. ROSTAS, Can. J. Phys. 53, 2040 (1975)
123. J. W. C. JOHNS, Can. J. Phys. 42, 1004 (1964)
124. K. P. HUBER, G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. 4, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1979

125. J. V. HEADLEY, R. S. MASON, K. R. JENNINGS; J. Chem. Soc. Far. Trans. 1 78, 933 (1982)
126. J. T. YARDLEY, Introduction to Molecular Energy Transfer, Acad. Press, New York 1980
127. R. E. SMALLEY, D. H. LEVY, L. WHARTON, J. Chem Phys. 64, 3266 (1976)
128. S. KIM, R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY, J. Chem. Phys. 65, 1216 (1976)
129. D. A. DIXON, D. R. HERSCHBACH, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 145 (1977)
130. R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY, J. Chem Phys. 66, 2750 (1977)
131. G. KUBIAK, P. S. H. FITCH, L. WHARTON, D. H. LEVY, J. Chem Phys. 68, 4477 (1978)
132. J. A. BESWICK, J. JORTNER, Adv. Chem. Phys. 47, 363 (1981)
133. J. A. BESWICK, J. JORTNER, J. Chem. Phys. 69, 512 (1978)
134. J. A. BESWICK, J. JORTNER, J. Chem. Phys. 74, 6725 (1981)
135. G. E. EWING, J. Chem. Phys. 72, 2096 (1980)
136. D. W. OXTOBY, Adv. Chem. Phys. 47, 487 (1981)
137. S. VESKO, D. W. OXTOBY, J. Chem. Phys. 72, 2260 (1980)
138. C. MANZANARES, G. E. EWING, J. Chem. Phys. 69, 1418 (1978)
139. V. E. BONDYBEY, Adv. Chem. Phys. 47, 521 (1981)
140. L. YOUNG, C. B. MOORE, J. Chem. Phys. 81, 3137 (1984)
141. K. E. JOHNSON, L. WHARTON, D. H. LEVY, J. Chem. Phys. 71, 1292 (1979)
142. J. E. KENNY, K. E. JOHNSON, W. SHARFIN, D. H. LEVY, J. Chem. Phys. 72, 1109 (1980)
143. J. E. KENNY, T. D. RUSSEL, D. H. LEVY, J. Chem. Phys. 73, 3607 (1980)
144. T. A. STEPHENSON, S. A. RICE, J. Chem. Phys. 81, 1083 (1984)

145. J. F. J. RAMACHER, H. K. v. DIJK, J. LANGELAAR,
R. P. H. RETTSCHICH, Discuss. Far. Soc. 75, 183 (1983)
146. H. DUBOST, L. ABOUAF-MARGUIN, F. LEGAY, Phys. Rev. Lett.
29, 145 (1972)
147. L. E. BRUS, V. E. BONDYBEY, J. Chem. Phys. 63, 786 (1975)
148. V. E. BONDYBEY, L. E. BRUS, J. Chem. Phys. 63, 794 (1975)
149. V. E. BONDYBEY, J. Chem. Phys. 65, 5138 (1976)
150. G. S. TINTI, G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 49, 3229
(1968)
151. R. S. BERRY, S. A. RICE, J. ROSS, Physical Chemistry,
J. Wiley + Sons, New York, 1980, S. 256 ff
152. K. I. PETERSON, P. M. HOLLAND, R. G. KEESEE, N. LEE,
T. D. MÄRK, A. W. CASTLEMAN, Surf. Sci. 106, 136 (1981)
153. F. C. FEHSENFELD, A. C. SCHMELTEKOPF, E. E. FERGUSON,
J. Chem. Phys. 45, 23 (1966)
154. R. D. ETTERS, K. FLURCHICK, R. P. DAN, V. CHANDRASEKHARAN,
J. Chem. Phys. 75, 929 (1981)
155. C. L. BRIANT, J. J. BURTON, J. Chem. Phys. 63, 2045 (1975)
156. R. D. ETTERS, J. KaelBERER, Phys. Rev. A 11, 1068 (1975)
157. R. D. ETTERS, J. KaelBERER, J. Chem. Phys. 66, 5112
(1977)
158. J. B. KaelBERER, R. D. ETTERS, J. Chem. Phys. 66, 3233
(1977)
159. G. NATANSON, F. AMAR, R. S. BERRY, J. Chem. Phys. 78,
399 (1983)
160. R. S. BERRY, J. JELLINEK, G. NATANSON, Chem. Phys. Lett.
107, 227 (1984)
161. A. J. STACE, private Mitteilung
162. T. J. FRANCL, E. K. FUKUDA, R. T. Mc IVER, Int. J. Mass
Spectrom. Ion Phys. 50, 151 (1983)
163. siehe 151) S. 1100
164. E. W. Mc DANIEL, Collision Phenomena in Ionised Gases,
J. Wiley + Sons, New York, 1974

165. A. G. HARRISON, Chemical Ionization Mass Spectrometry, CRC Press, Boca Raton, 1982
166. P. W. ATKINS, Physical Chemistry, Oxford Press, London, 1978, S. 752: $\alpha(\text{CO}_2)=2,65 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\alpha(\text{Ar})=1,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
167. siehe 151) S. 410: $\alpha(\text{Xe})=4,04 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
168. K. STEPHAN, T. D. MÄRK, Chem. Phys. Lett. 87, 226 (1982)
169. J. H. FUTRELL, K. STEPHAN, T. D. MÄRK, J. Chem Phys. 76, 5893 (1982)
170. K. STEPHAN, T. D. MÄRK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 47, 195 (1983)
171. E. MÄRK, Y. B. KIM, K. STEPHAN, T. D. MÄRK, J. Chem. Phys. 75, 4446 (1981)
172. K. STEPHAN, T. D. MÄRK, Chem. Phys. Lett. 90, 51 (1982)
173. P. H. DAWSON, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 43, 195 (1982)
174. J. SUNNER, P. KEBARLE, J. Phys. Chem. 85, 327 (1981)
175. A. B. RAKSHIT, P. WARNECK, Z. Naturforsch. 34a, 1410 (1979)
176. A. B. RAKSHIT, P. WARNECK, J. Chem. Soc. Far. Trans. 2 76, 1084 (1980)
177. Z. KARPAS, V. G. ANICICH, W. T. HUNTRESS, Chem. Phys. Lett. 59, 84 (1978)
178. A. B. RAKSHIT, P. WARNECK, Z. Naturforsch. 35a, 358 (1980)
179. G. ROMANOWSKI, R.-H. GABLING, K.-P. WANCZEK, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, eingereicht

Lebenslauf

Name: Gerd Romanowski

geboren: 19. März 1957 in Bremerhaven

1964 bis 1967: Grundschule in Bremerhaven

1967 bis 1968: Pestalozzi-Gymnasium in Bremerhaven

1968 bis 1976: Gymnasium Huckelriede in Bremen

1976 : Abitur

1976 bis 1977: Wehrdienst

1977 bis 1983: Studium der Chemie an der Universität
Bremen

August 1983 : Diplom in Chemie

Thema der Diplomarbeit: Erzeugung und
Massenspektrometrische Untersuchung von
Clustern in einem Molekularstrahl

1983 bis 1985: wissenschaftlicher Mitarbeiter und
Doktorand am Studiengang Chemie der
Universität Bremen bei Herrn Prof. Dr.
Wanczek

Publikationen

1. Temperature and Size-Dependent Fragmentation of Carbon Dioxide Clusters
mit K.-P. Wanczek
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 62, 277 (1984)
2. Influence of Stagnation Pressure and Electron Energy on Unimolecular Decomposition of Carbon Dioxide Micro-Clusters
mit K.-P. Wanczek
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, im Druck
3. A Tandem Cluster-Beam-Quistor-Quadrupole Instrument for the Study of Cluster Ions
mit R.-H. Gabling und K.-P. Wanczek
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, im Druck
4. Temperature Dependent Fragmentation of Carbon Dioxide Clusters
mit K.-P. Wanczek
Proc. 10th Int. Mass Spectrom. Conf., Swansea, 9.-13.9. 1985, im Druck
5. Unimolecular Decomposition of Carbon Dioxide Clusters After Electron Impact Ionization
mit K.-P. Wanczek
Proc. 1st Beijing Conf. Instrum. Anal. Beijing 15.-18.11. 1985, im Druck
6. Study of Carbon Dioxide Cluster Ion Decay Kinetics with a Supersonic Molecular Beam-Quistor-Quadrupole Instrument
mit R.-H. Gabling und K.-P. Wanczek
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, eingereicht

Vorträge

1. Mass Spectrometric Investigation of Fragmentation and Phase Transitions of Carbon Dioxide Clusters, Generated in Supersonic Beam
G. Romanowski und K.-P. Wanczek
32nd Annual Conf. Mass Spectrom., 27.5.-1.6.1984
San Antonio, USA
2. Fragmentierung von CO₂-Clustern: Einfluß der Temperatur und der Clustergröße
G. Romanowski und K.-P. Wanczek
Bunsenkolloquium über Hochtemperatur-Massenspektrometrie, 19.10.1984, Darmstadt
3. Unimolekulare Dissoziation von CO₂-Clustern
G. Romanowski und K.-P. Wanczek
Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie der GDCh, 29.-30.5.1985, Ettal
4. Temperature Dependent Fragmentation of Carbon Dioxide Clusters
G. Romanowski und K.-P. Wanczek
10th Int. Mass Spectrom. Conf., 9.-13.9.1985, Swansea, Großbritannien
5. Unimolecular Decomposition of Carbon Dioxide Clusters After Electron Impact Ionization
G. Romanowski und K.-P. Wanczek
1st Beijing Conf. Instrum. Anal., 15.-18.11.1985, Peking, China

unterstrichen: Name des Vortragenden

